This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Revue générale de chimie pure & appliquée

Digitized by Google

Sci 1280.100

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DE

CHIMIE

PURE ET APPLIQUÉE

NEUVIÈME ANNÉE

TOME DIXIÈME

Digitized by Google

S^ 1280 100

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE
DE
CHIMIE
PURE ET APPLIQUÉE

FONDÉE PAR

CHARLES FRIEDEL
MEMBRE DE L'INSTITUT
PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA SORBONNE

ET

GEORGE F. JAUBERT
DOCTEUR ÈS SCIENCES
ANCIEN PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Directeur :

George F. JAUBERT
DOCTEUR ÈS SCIENCES
ANCIEN PRÉPARATEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

TOME DIXIÈME
JANVIER-DÉCEMBRE 1907

PARIS
Bureaux de la Revue :
155, BOULEVARD MALESHERBES

1907

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE
SEP 11 1920
LIBRARY
Segrand fund

Digitized by Google

La théorie du Grillage oxydant de la Pyrite de fer et de la Blende

ET

Les nouveaux fours mécaniques de grillage

PAR M. P. TRUCHOT

Chef de Laboratoire à la Société Française des Pyrites de Huelva

---

THÉORIE DU GRILLAGE OXYDANT DE LA PYRITE DE FER.

Dans la pyrite de fer FeS^2, le fer peut jouer le rôle d'un élément tétratomique et peut s'écrire ainsi :

$$S = Fe = S$$

ce qui permettrait d'expliquer l'hexavalence d'un atome double de fer, comme dans le perchlorure Fe^2Cl^6, les deux atomes de fer se soudant en échangeant une atomicité pour donner le groupement hexatomique $(Fe^{IV} — Fe^{IV})^{VI}$.

Cependant cette hypothèse, en ce qui concerne la pyrite FeS^2, n'est pas absolument parfaite, car la formule de la pyrite pourrait s'écrire :

Les deux atomes de soufre échangeant une atomicité et le fer restant ainsi bivalent.

Donc, dans l'un ou l'autre cas, la molécule FeS^2 est symétrique et il n'y a aucune raison pour que l'hypothèse, que certains ont émise, de la formation du protosulfure de fer FeS durant le grillage soit vraie ; les deux atomes de soufre se trouvant exactement dans les mêmes conditions de mobilité par rapport à l'atome de fer.

Quelques chimistes métallurgistes ont en effet émis l'hypothèse suivante sur la première phase du grillage de la pyrite FeS^2.

Celle-ci posséderait un atome de soufre plus fortement lié à l'atome de fer que le second atome de soufre. Comme nous l'avons dit plus haut, la structure hypothétique de la molécule de pyrite ne permet pas de croire à cela.

La molécule FeS^2, à une température de 320° à 330° C. se décomposerait en libérant un atome de soufre qui s'oxyderait en élevant la température vers 500° C. A ce moment, tout le système se trouvant dans un équilibre imparfait, les atomes de fer et de soufre seraient complètement oxydés et la molécule FeS, ou bien ne serait jamais formée, ce que nous croyons vrai, ou serait tellement instable qu'on pourrait la considérer comme n'ayant jamais existé.

Cette théorie présente de nombreux points faibles :

1° Elle est contraire à la structure moléculaire admise pour la pyrite FeS^2.

2° Dans des conditions très variables de grillage il n'a jamais été constaté la présence de FeS. Cependant, SCHEURER-KESTNER et ROSENSTIEHL, dans le cas de fusion partielle avec agglomération des fragments de pyrite admettent, pour expliquer ce phénomène, la formation du protosulfure FeS.

Les réactions qui se passent pendant le grillage, en ce qui concerne ce premier point, seraient donc :

1° $FeS^2 + O^2 = FeS + SO^2$
2° $FeS + 3O = FeO + SO^2$
3° $2FeO + O = Fe^2O^3$

Digitized by Google

La première réaction serait difficile à établir, la molécule FeS étant très instable dans ces conditions. La présence de FeO dans les premières phases du grillage se constate facilement par la présence de quantités assez notables de sulfate de fer, qui se serait formé par l'action de l'acide sulfurique formé catalytiquement par SO^2 sur Fe^2O^3 et attaque du protoxyde de fer déjà existant.

En effet :

$$2SO^2 + O^2 = 2SO^3 \text{ par catalyse}$$
$$\text{et } 2\,FeO + 2SO^3 = 2FeSO^4$$

ce sulfate ferrreux se décomposant ensuite partiellement suivant l'équation, vers 530° C.

$$2FeSO^4 = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3$$

Production d'oxyde magnétique Fe^3O^4. — Dans certaines conditions de marche, insuffisance d'air particulièrement et avec certains fours, il peut y avoir production d'oxyde magnétique.

Nous citerons parmi ces fours, le four mécanique rotatif BRUCKNER, dans lequel le minerai, se trouvant sous une forte épaisseur, donne lieu à une assez grande production d'oxyde magnétique, fait qui peut être assez nuisible dans certains cas (chloruration des minerais grillés d'argent).

Non seulement la présence de l'oxyde magnétique indique une insuffisance d'air, d'où un grillage plus lent, mais souvent les particules de pyrite peuvent être recouvertes d'une mince couche résistante d'oxyde magnétique, qui les protège contre toute oxydation ultérieure.

La réaction peut être représentée ainsi :

$$FeS^2 + 10\,Fe^2O^3 + O^2 = 7Fe^3O^4 + 2SO^2$$

Elle montre, d'une façon parfaite, combien doit être surveillée la quantité d'air introduite dans le four et nécessaire à une parfaite oxydation. Cette quantité d'air doit satisfaire à la réaction suivante, qui représente le phénomène d'oxydation totale de la pyrite :

$$4FeS^2 + 11O^2 = 2Fe^2O^3 + 8SO^2$$

Ces diverses réactions peuvent représenter les diverses phases du grillage de la pyrite pure FeS^2; mais le cas se présentant ordinairement est celui du grillage d'une pyrite contenant diverses substances étrangères, utiles ou nuisibles.

Sous quelle forme se présentent ces substances et quelles sont-elles ?

Nous rencontrons ordinairement, comme éléments minéralogiques, mélangés en plus ou moins grande proportion à la pyrite de fer FeS^2, les divers sulfures de cuivre (chalcopyrite, chalcosine, etc.), la blende, la galène, la panabase, de la barytine, du gypse, des substances quartzeuses, etc. Afin d'élucider ce que, durant le processus du grillage, deviendront ces divers éléments, nous allons décrire quelques expériences que nous avons faites sur des résidus de pyrite, ayant subi 6, 12, 18, 24 et 30 heures de grillage. Ces résidus tenaient 1,40 % de cuivre et 0,704 % de zinc.

On admet que les températures d'oxydation du soufre des divers minerais sulfurés sont approximativement les suivantes :

1°	La pyrite de fer, FeS^2	440° à 450° C.
2°	La pyrite magnétique, Fe^2S^3	
	La chalcopyrite, $CuS.FeS'$	
	La chalcosine, CuS	
	et autres sulfures cuivreux.	
	La galène, PbS	525° à 535° C.
3°	La blende, ZnS	750° à 760° C.
4°	Les speiss de nickel et cobalt,	800° à 850° C.

1° Afin de déterminer les quantités de sulfate de fer, de cuivre et de zinc, formées durant les diverses phases du grillage, on a fait un dosage de ces divers éléments, sur cinq prises d'essai, traitées à l'eau bouillante durant 10 minutes.

Digitized by Google

2° Cinq autres prises d'essai ont été traitées à l'ébullition pendant 10 minutes, par de l'acide chlorhydrique à 50 %, afin de déterminer la somme sulfate + oxyde.

3° Cinq autres prises d'essai ont été enfin attaquées par de l'eau régale, afin d'y déterminer la totalité des éléments, cuivre et zinc s'y trouvant sous les trois formes (sulfate + oxyde + sulfure).

Par différence entre le 1er et le 2e dosage, on a les oxydes et, par différence entre le 3e dosage et la somme des deux premiers, nous avons les sulfures.

Le tableau suivant représente les chiffres obtenus dans ces diverses expériences.

		Soluble H^2O	Soluble HCl	Soluble Eau régale
Fer	N° 1, 6 heures de grillage.	1.0108	»	»
	» 2, 12 » »	0.4816	»	»
	» 3, 18 » »	0.0994	»	»
	» 4, 24 » »	0.1064	»	»
	» 5, 30 » »	0.2184	»	»
Cuivre	N° 1, 6 heures de grillage.	0.020	0.004	1.366
	» 2, 12 » »	0.044	0.002	1.344
	» 3, 18 » »	0.260	0.060	1.070
	» 4, 24 » »	0.668	0.474	0.248
	» 5, 30 » »	1 086	0.292	0.022
Zinc	N° 1, 6 heures de grillage.	0.064	0.088	0.552
	» 2, 12 » »	0.122	0.134	0.448
	» 3, 18 » »	0.092	0.166	0 446
	» 4, 24 » »	0.140	0.124	0 440
	» 5, 30 » »	0 220	0.039	0 455
		Sulfates	Oxydes	Sulfures

Ces divers chiffres approximatifs nous montrent :

1° En ce qui concerne le sulfate de fer, que celui-ci domine dans les premières heures du grillage pour diminuer et augmenter ensuite un peu en fin de grillage, par suite, croyons-nous, d'une quantité plus grande, dans les gaz, d'anhydride sulfurique se formant sur la pyrite déjà complètement grillée (catalyse). Le sulfate de fer se formant à plus basse température se décompose presque complètement dans les dernières phases du grillage, contrairement au sulfate de cuivre.

2° En ce qui concerne le sulfate de cuivre, il n'existe pour ainsi dire pas dans les douze premières heures du grillage et ne se forme abondamment que vers les six dernières heures, l'anhydride sulfurique jouant le même rôle. La température finale du grillage doit donc être, en ce qui concerne le décuivrage des résidus, suffisante pour décomposer le sulfate de fer, mais insuffisante pour détruire le sulfate de cuivre formé par le grillage.

Les oxydes de cuivre croissent légèrement vers la 24e et la 30e heure, par suite de la décomposition d'un peu de sulfate de cuivre :

$$CuSO^4 = CuO + SO^3$$

Une partie de cet oxyde de cuivre est retransformé cependant, dans la dernière période, en sulfate de cuivre soluble. Le rendement en sulfate de cuivre soluble étant de 77,57 %, avec 20,86 % sous forme d'oxyde de cuivre, 1,57 % reste insoluble sous forme de sulfure non attaqué.

Contrairement, comme il est naturel au sulfate de cuivre, les sulfures de cuivre primitifs diminuent de plus en plus, et il ne reste plus, à la 30e heure de grillage, que 1,57 % de cuivre sous forme de sulfure.

3° En ce qui concerne le sulfate de zinc, nous voyons que sa proportion croît régulièrement du commencement à la fin de l'expérience, tout en n'atteignant, au maximum, que 31,25 % de la quantité contenue.

Digitized by Google

L'oxyde de zinc provenant, soit de la décomposition du sulfate, soit de l'oxydation du sulfure, va en croissant jusqu'à la 18e heure, pour diminuer ensuite : la somme du sulfate et de l'oxyde étant à peu près constante pendant toute la durée du grillage et atteignant en moyenne 33,80 % du zinc.

Ce fait n'a rien d'étonnant, la blende exigeant une température sensiblement supérieure à celle de la pyrite de fer, pour son grillage.

Au commencement du grillage, au rouge sombre, elle donne $ZnO + ZnSO^4$.

Donc, la blende, dans ces conditions de grillage, nous donnera du sulfate de zinc, de l'oxyde de zinc et de la blende non grillée à cause de la température trop peu élevée.

Le *soufre inexpugnable,* au grillage, est constitué par le soufre combiné au plomb, à la baryte, à la chaux, à la magnésie et aux alcalis, sous forme de sulfates.

En effet, aux températures maxima atteintes dans le grillage de la blende, tous les autres sulfates sont décomposables.

Galène. — La galène PbS se transforme en oxyde de plomb et en sulfate de plomb.

Ce dernier peut être décomposé partiellement par les éléments quartzeux, avec formation de silicate de plomb et d'anhydride sulfurique.

$$PbSO^4 + SiO^2 = PbSiO^3 + SO^3$$

Arsenic et antimoine. — L'arsenic et l'antimoine, qui se rencontrent parfois dans ces minerais sulfurés, sous forme de sulfures (fahlerz, panabase, etc.), pendant le grillage, s'oxydent pour donner de l'acide arsénieux et de l'acide antimonieux, lesquels se transforment partiellement en acide arsénique et antimonique.

Il peut aussi rester de petites quantités d'arséniures et d'antimoniures non décomposés.

Quartz et substances siliceuses. — Le quartz et les autres éléments siliceux restent en partie inaltérés, mais peuvent aussi contribuer à la décomposition d'une partie des sulfates, avec dégagement de SO^3 et formation d'un silicate

$$PbSO^4 + SiO^2 = PbSiO^3 + SO^3$$

Sulfate de baryte et de chaux. — Les sulfates de baryte et de chaux restent presque complètement inaltérés.

Carbonate de chaux et de baryte. — Les carbonates de chaux et de baryte, lorsqu'ils sont présents dans les pyrites, sont complètement transformés en sulfate de chaux.

Humidité. — L'humidité contenue dans certaines pyrites peut favoriser la formation d'acide sulfurique.

Contrôle de la vitesse du grillage. — Afin de se rendre compte de la rapidité du grillage des diverses pyrites, des prises d'échantillon sont soigneusement prélevées aux différentes phases de la calcination. D'une façon générale, il est toujours bon, à chaque prélèvement, d'estimer la température à l'aide d'un pyromètre. Le pyromètre LE CHATELIER, ou le pyromètre FÉRY, sont à conseiller pour cet usage. On peut aussi utiliser les montres fusibles SEGER.

La rapidité des réactions chimiques, qui ont lieu dans un fluide homogène, a été ainsi définie par OSTWALD :

« Si nous considérons la transformation d'un seul élément dans un fluide homogène, il est manifeste que la rapidité de transformation ne peut pas rester constante, mais doit diminuer graduellement et, si nous supposons qu'un dixième de l'élément présent soit transformé dans l'unité de temps, nous pourrons dresser un tableau semblable au suivant :

Temps	Quantité d'élément présent	Quantité d'élément transformé
0 à 1	1.000	0.100
1 à 2	0.900	0.090
2 à 3	0.810	0.081
3 à 4	0.729	0.073
4 à 5	0.656	0.066

Digitized by Google

Dans le cas qui nous occupe, celui du grillage des pyrites, il est très difficile de fixer ce coefficient de rapidité d'oxydation, à cause des variations inhérentes à la marche des fours et aux variations de composition des pyrites. Cependant le tableau que nous donnons, lequel représente des essais de grillage faits sur plusieurs espèces différentes de pyrite, donne une idée de la rapidité de désulfuration de ces pyrites, dans les mêmes conditions de température, de genre de four adopté pour le grillage, etc.

Ce tableau nous donne les quantités de soufre total restant dans le produit du grillage après 6, 12, 18, 24 et 30 heures de calcination.

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
6 heures de grillage.....	25.60	26.52	18.53	28.34
12 » »	17.17	19.27	14.17	20.26
18 » »	8.67	10.25	10.80	10.37
24 » »	3.60	6.07	7.65	4.42
30 » »	1.25	1 90	5.65	3.45

Si nous calculons la quantité % de soufre transformée en acide sulfureux entre chaque période nous trouvons :

	o/o	o/o	o/o	o/o
6 heures de grillage.....				
12 » »	33.93	27 34	23.53	28.52
18 » »	49.51	46.81	23.78	48.82
24 » »	58.48	40.78	29.17	57.38
30 » »	65.28	68.70	26.14	21.95

Le grillage ayant pour but d'éliminer, sous forme d'acide sulfureux, le soufre des minerais, il faut procéder à cette opération de façon :

1° Dans le cas de l'utilisation de SO^2 pour la fabrication de l'acide sulfurique, à obtenir une désulfuration aussi parfaite que possible.

2° Dans le cas du décuivrage des résidus obtenus dans cette première opération, à obtenir une désulfuration *laissant suffisamment de soufre* dans ces résidus, sous forme de sulfates et de sulfures, pour que le cuivre y soit facile à extraire par un lessivage sulfurique ou par une chloruration ultérieure. L'acide sulfurique des sulfates permettant, pendant le grillage chlorurant, de libérer suffisamment de chlore pour attaquer tout le cuivre et le transformer en bichlorure soluble.

3° Dans le cas de fonte réductrice au four à reverbère ou au *water-jacket*, à laisser suffisamment de soufre dans le produit grillé pour scorifier le moins possible de cuivre et cependant obtenir une matte à aussi forte teneur en cuivre que possible. Dans ce cas, il vaut mieux griller trop que trop peu, car il est toujours possible, par addition de minerai cru, de remonter la teneur en soufre du lit de fusion.

Donc cette opération du grillage doit être suffisamment surveillée pour permettre de répondre à une bonne désulfuration et à l'utilisation ultérieure des produits grillés.

Diverses circonstances influent sur le grillage des sulfures métalliques, la proportion de soufre présent, par exemple, entrant en première ligne.

Les pyrites de fer, plus ou moins cuivreuses, brûlent ainsi facilement jusqu'à 1 et 2 % de soufre, tandis que d'autres minerais, comme la blende, sont plus difficiles à griller et commencent déjà à s'éteindre lorsque la proportion de soufre est descendue à 5 et 8 %, de façon qu'il est alors absolument nécessaire d'augmenter la chaleur indispensable à l'oxydation.

On facilite le grillage en diminuant les pertes de chaleur par rayonnement, en

Digitized by Google

employant dans les fours d'oxydation de la blende, des enveloppes en substances calorifuges.

Nous donnerons, à cet égard, les chiffres obtenus par MM. HATTON et BEARD, avec divers matériaux employés dans la construction des fours, mesurés sur les diverses substances pulvérisées et tamisées au tamis de 100 mailles par cm², à une température n'excédant pas 100° C.

	Epaisseur en cm.	Coefficient de conduction calorifique
Sable blanc	0.360	0.00060
Carborundum fin	0.363	0.00050
Carborundum grossier	0.358	0.00051
Quartz calciné	0.362	0.00039
Brique réfractaire	0.363	0.00028
Chaux	0.363	0.00029
Magnésie grecque calcinée	0.365	0.00045
Magnésie pure calcinée	0.356	0.00047
Briques de magnésie	0.360	0.00050
Kieselguhr	0.366	0.00013

M. J. BIED a aussi déterminé quelques chiffres intéressants concernant les pertes de chaleur par rayonnement des massifs des fours.

Les chiffres sont donnés en grandes calories (kilog.-degré) par heure et par m² de surface de radiation.

	Différ. de température intér. et extér.	Pertes en calories
14 cent. de briques d'alumine	500	1.600
et 5 cm. de magnésite	700	2.506
Même épaisseur + 20 cm. de scories et 3 cm. de ciment	700	526
5 cm. de kieselguhr peu tassé	650	1.800
20 cm. de briques d'alumine	700	2.570
Même que ci-dessus + 20 cm. de scories	700	900

(à suivre).

Relation des visites d'usines[1]

faites par les Étudiants en chimie de la Faculté des sciences de Montpellier

PAR E. BAUD

Docteur ès sciences, Chargé d'un Cours complémentaire de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Montpellier

Les Etudiants ont visité en 1906 les principales usines de Montpellier, Frontignan, Berre et Marseille.

1. L'enseignement de la Chimie placé sous la direction de M. le Professeur de FORCRAND, Correspondant de l'Institut, comprend des cours et travaux pratiques de chimie générale, de chimie physique et de chimie appliquée. L'Enseignement de la Chimie appliquée est complété par des visites d'usines.

Les Etudiants pourvus des trois certificats d'Etudes supérieures de Chimie, et qui sont déjà à même de rendre des services à l'industrie chimique, peuvent encore se perfectionner en faisant des recherches personnelles en vue d'obtenir le diplôme de Docteur ès sciences de l'Université de Montpellier, ou celui d'Ingénieur-chimiste.

Digitized by Google

FABRIQUE DE BOUGIES FAULQUIER CADET ET Cie, A MONTPELLIER.

Cette usine, qui fut fondée en 1785, occupe une étendue considérable.

Elle reçoit principalement comme matières premières :

1° des suifs de bœuf de la Plata. Ces suifs expédiés dans des tonneaux sont amenés de Cette à l'usine par le canal. Ils ont déjà subi sur les lieux d'origine une première fusion et peuvent être envoyés directement à la saponification.

Pour les extraire des tonneaux on les fond au moyen d'un jet de vapeur.

2° des suifs bruts de bœuf et de mouton ou suifs *en branches* provenant des abattoirs de la région. Ces suifs doivent être purifiés. Ils sont introduits dans des cuves en bois pouvant contenir 4.000 kgs de matières et fondus par introduction de vapeur au moyen d'un tuyau de plomb perforé.

Le suif fondu est additionné d'acide sulfurique, destiné à détruire les membranes et les débris de chair.

On emploie, pour 3.000 kgs de suif, 120 kgs d'acide à 58° B., que l'on dilue à 16° B., par addition d'eau.

Il y a dans ce traitement 8 à 10 % de déchets. Le suif ainsi purifié est décanté et dirigé dans un grand bac de dépôt, où il se mélange au suif de la Plata.

De là, le mélange est envoyé par un monte-jus aux appareils de saponification.

Saponification. — Le procédé employé est celui de la saponification calcaire sous pression. L'usine possède trois autoclaves en cuivre, cylindriques, dont deux horizontaux et l'autre sphérique (système DROUX).

Chaque autoclave reçoit, par des tuyaux pénétrant par la partie supérieure, le suif fondu et le lait de chaux.

Un serpentin perforé amène la vapeur fournie par une chaudière à foyer intérieur permettant d'élever la pression à 8 atm. (172°). On introduit dans chaque appareil 3.000 kgs de suif et 90 kgs de chaux délayée à l'état de lait dans 1.000 kgs d'eau.

La pression est maintenue à 8 atm. pendant 10 heures. Un agitateur de forme hélicoïdale brasse continuellement la masse.

La saponification terminée, on laisse tomber la pression à 5 atm., on ouvre un robinet placé à la partie inférieure et tout le contenu de l'autoclave se trouve refoulé dans un bac de repos.

Le mélange d'acides gras et de savon calcaire plus léger se sépare des eaux glycérineuses.

Celles-ci, qui ont une densité de 5° B., sont soutirées et envoyées dans un autre atelier où elles seront concentrées à 25° B.

Le mélange de savon calcaire et d'acides gras est alors envoyé, par différence de niveaux, dans de grandes cuves en bois, doublées de plomb, qui contiennent déjà de l'acide sulfurique à 16° B. en quantité calculée pour décomposer le savon calcaire.

Les acides gras mis en liberté sont traités une deuxième fois par de l'acide sulfurique à 16° B. de façon à enlever les dernières traces de chaux, puis par de l'eau chaude, pour enlever l'excès d'acide sulfurique. Le dépôt de sulfate de calcium provenant de la décomposition du savon calcaire est également lavé à l'eau bouillante pour lui enlever les acides gras et la glycérine qu'il retient toujours en petite quantité. Pour éviter ce lavage et la dilution des eaux glycérineuses qui en résulte, l'usine FAULQUIER a commencé cette année à faire la saponification avec de la magnésie. Cette base agit à dose plus faible que la chaux, ce qui compense la différence des prix d'achat, et elle a l'avantage de donner du sulfate de magnésium soluble au lieu de sulfate de calcium.

Moulage et pressage. — Les acides gras, à l'état liquide, obtenus comme il vient d'être dit, sont conduits par des tuyaux dans l'atelier de moulage.

Il s'agit de séparer l'acide stéarique de l'acide oléique, ce qui se réalise par les trois opérations suivantes :

1° moulage ;

2° pressage à froid ;

3° pressage à chaud.

Digitized by Google

Les moules sont en fer-blanc étamé. Ils ont la forme de cuvettes photographiques. Ils ont 5 cm. de hauteur et 50 cm. et 30 cm. pour les autres dimensions.

Ils sont disposés sur des châssis, en une série de colonnes verticales, au nombre total de 7.000.

Dans chaque colonne, les moules sont disposés en chicane de sorte que, lorsqu'un moule est plein, le liquide déborde, par une bavette d'écoulement, dans le moule inférieur et ainsi de suite.

La main d'œuvre se trouve ainsi très réduite et un seul ouvrier peut assurer le remplissage de 7.000 mouleaux par jour.

La solidification demande 20 heures environ.

La température la plus convenable pour obtenir une bonne cristallisation est celle de 20°.

Les pains, ainsi obtenus, pèsent 7 kgs et renferment 50 % d'acide oléique.

Ils sont enveloppés de solides étoffes de laine appelées *malfil* et soumis à l'action de la presse hydraulique verticale.

Les pains sont empilés au nombre de 175 par presse, répartis par couches horizontales de trois, séparées les unes des autres par des plaques de tôle destinées à rendre la pression plus uniforme. Chaque presse, commandée par une pompe, permet d'exercer une pression totale de 175.000 à 200.000 kgs. L'opération dure de 3 à 5 h.. On l'arrête dès que l'acide liquide cesse de couler. Les pains ont alors une épaisseur de 2 cm. 5 et ne retiennent que 10 % d'acide oléique.

Pour terminer, on les soumet au *pressage à chaud,* au moyen d'une presse hydraulique horizontale.

Les pains, enveloppés dans des tissus de crins ou *étreindelles,* sont placés entre deux plaques de fonte creuses, dans lesquelles circule de la vapeur.

Après cette opération, l'acide stéarique n'est pas encore parfaitement blanc dans toute la masse ; les bords, qui ont été moins pressés, sont jaunes. Des ouvriers enlèvent ces parties qui seront refondues et serviront à la fabrication de bougies de qualité inférieure.

Les pains, ainsi *ébarbés,* sont souvent colorés à la surface par de l'oxyde de fer provenant des appareils ; ils contiennent aussi des traces de savon calcaire ayant échappé à l'action de l'acide sulfurique.

On leur fait subir une dernière purification.

On les fond dans des cuves chauffées à la vapeur avec de l'acide sulfurique étendu à 3° B., puis on les lave à l'eau jusqu'à cessation de la réaction acide.

L'acide stéarique, qui est décanté, est alors très blanc et propre à la fabrication des bougies ; il est transporté dans des cuves roulantes, en cuivre, à l'atelier de moulage des bougies. Pour éviter un trop grand retrait et pour avoir une cristallisation confuse et, par conséquent, des bougies bien lisses, on laisse refroidir l'acide dans les cuves portatives jusqu'à commencement de cristallisation, puis on agite la masse jusqu'à ce qu'elle soit laiteuse ; on la puise avec des seaux à bec effilé et on la coule dans les moules.

Un courant d'air chaud circule autour de ceux-ci pour éviter un refroidissement trop brusque.

Le moulage terminé, les bougies sont disposées sur un chariot portant un certain nombre de cases, ce qui permet de les compter, et on les transporte à l'air où elles achèvent de se blanchir.

Le polissage, le rognage et le timbrage se font sur une même machine, après quoi les ouvrières procèdent à l'empaquetage.

L'usine produit 4.000 kgs de bougies par jour et par machine à mouler.

La fabrication donne, comme sous-produits, de la glycérine et de l'acide oléique.

La glycérine est concentrée à l'air libre, par chauffage à la vapeur, jusqu'à 28° B.

Elle est expédiée, en futs en fer de 4 à 500 kgs, aux dynamiteries.

L'acide oléique, qui s'écoule des presses à chaud, abandonne, par le refroidissement, un peu d'acide stéarique que l'on enlève de temps en temps, et qui rentre dans la fabrication.

Digitized by Google

L'acide oléique est traité par une lessive de soude et de la résine et donne un savon que l'on expédie principalement en Afrique.

L'usine fabrique, en outre, des cierges en cire d'abeilles, des chandelles et du suif pour tonnelier.

La force motrice est fournie par un moteur de 30 chevaux. 20 chevaux sont employés par les presses hydrauliques et 10 par les machines à mouler, rogner et timbrer.

Fabrique de Crême de tartre de MM. Serre et Maurin

Rue Joseph-Vidal, Montpellier.

Les matières premières : tartres, lies, cristaux d'alambic, cristaux de marc, etc., doivent être conservées à l'état sec pour éviter les fermentations qui détruiraient une partie de l'acide tartrique. Si elles sont humides, on les sèche par exposition à l'air, sous un hangar.

Les matières mises en œuvre sont broyées dans un moulin. Elles sont mélangées en proportions telles, que la richesse moyenne soit de 45 % de bitartrate de potassium.

La fabrication repose essentiellement sur la grande différence de solubilité de la crême de tartre dans l'eau, à chaud et à froid. La dissolution des tartres pulvérisés a lieu dans de grandes cuves en cuivre de 80 hectol., fixées dans un massif en maçonnerie et chauffées par un foyer.

On utilise pour faire cette dissolution les eaux-mères d'une opéation précédente.

On ajoute du sulfate de potassium et de l'acide sulfurique en proportions équimoléculaires, de façon à transformer le tartrate de calcium (qui existe toujours, en quantité plus ou moins grande, dans les matières premières) en bitartrate de potassium et sulfate de calcium.

On fait bouillir, puis on envoie le liquide, dans de grands bacs en bois, doublés de cuivre, de 40 à 50 hectol., où se fait la cristallisation. Celle-ci dure 3 à 4 jours.

On fait alors écouler l'eau-mère, par une rigole, dans un réservoir, en attendant qu'elle soit utilisée à la dissolution d'une nouvelle charge.

La cuve vidée, on détache les cristaux qui sont fortement colorés. On les broie, avec un peu d'eau, et on les charge dans un laveur, composé d'une vis d'Archimède, en cuivre, tournant dans une auge inclinée.

Les cristaux, qui sont encore rouges, sont redissous dans une grande cuve en cuivre, semblable à la première. On y ajoute du noir animal, lavé à l'acide chlorhydrique, et du kaolin. On laisse reposer puis on envoie le liquide clair dans des bacs en bois, doublés de cuivre, où se fait la cristallisation.

On obtient ainsi de la crême de tartre blanche, que l'on essore à la turbine.

On la réduit en poudre fine, par passage dans un moulin suivi d'un blutoir, et on l'expédie en sacs ou en tonneaux.

L'usine en fabrique 450.000 kgs par an.

La majeure partie est exportée en Australie et en Angleterre, pour la boulangerie et la pâtisserie.

Produits secondaires. — On obtient comme produits secondaires, des tourteaux de lie, du tartrate de calcium et du phosphate de calcium précipité. Lors de la dissolution des tartres bruts, les matières insolubles (matières colorantes, matières pectiques, levures, sulfate de calcium, tartrate de calcium, ayant échappé à l'action de l'acide sulfurique, etc.) restent au fond de la chaudière et constituent les boues. Il s'en dépose encore au fond des bacs de première cristallisation.

Ces boues sont lavées à l'eau bouillante, égouttées sur des toiles filtrantes. La solution de crême de tartre qui s'écoule rentre dans la fabrication. Quant au résidu insoluble, il est traité pour en extraire le tartrate de calcium qu'il contient. Il est introduit dans une chaudière chauffée par barbotage de vapeur et munie d'un agitateur mécanique, puis additionné d'eau et d'acide chlorhydrique, pour

Digitized by Google

dissoudre le tartrate de calcium. Le liquide trouble est envoyé au filtre-presse. La liqueur filtrée qui contient de l'acide tartrique, du chlorure de calcium et de l'acide chlorhydrique, est neutralisée par du calcaire pulvérisé et le tartrate de calcium se précipite.

Ce tartrate, qui contient 65 à 80 % de sel anhydre, est vendu aux fabriques d'acide tartrique. La matière insoluble, restée dans le filtre presse, constitue les *tourteaux de lie*. Cette matière, qui renferme 4 à 5 % d'azote, est vendue comme engrais.

Le phosphate de calcium précipité provient du lavage du noir animal par l'acide chlorhydrique et précipitation de la solution acide par le carbonate de calcium.

Compagnie Bordelaise des Produits chimiques

Raffinerie de Soufre de Frontignan

L'usine reçoit, de Sicile, les soufres bruts des qualités dites 3e belle et 3e courante.

Ces produits, obtenus par le procédé des *calcaroni*, renferment des matières bitumineuses et terreuses dont le raffinage a pour but de les débarrasser.

Le soufre brut est d'abord concassé, entre des cylindres cannelés, puis il est transporté par une chaîne à godets et une vis d'Archimède, dans une chaudière ouverte, chauffée par la chaleur perdue des fours.

Une chaudière alimente 3 cornues et la distribution du soufre fondu est réglée au moyen de 3 vannes.

Au-dessous de la chaudière se trouve le four contenant les cornues.

Ce four est à chauffage direct et brûle des menus de coke. Pour activer le tirage, on injecte, à travers le charbon, de la vapeur d'eau, au moyen d'une grille perforée, en terre réfractaire (grille Guldin).

L'usine possède 4 fours. Chaque four peut distiller 6 tonnes de soufre par 24 h., et brûle 1.100 kgs de coke.

Les cornues sont en fonte, de 4 cm. d'épaisseur. Leur forme rappelle celle des cornues à gaz, mais elles sont plus aplaties. Elles ont 3 m. de longueur, 0 m. 9 de largeur et 0 m. 30 de hauteur.

A chaque four est adossé une chambre de condensation dans laquelle débouchent les cornues par l'intermédiaire d'une allonge en fonte.

Pour que le soufre se condense à l'état de fleur, il faut que le volume de la chambre soit très grand par rapport à celui des cornues.

L'usine possède quatre chambres de 2.000 mc., dont trois en maçonnerie et une en plomb. Chaque chambre est munie d'une soupape à la partie supérieure, pour permettre le dégagement de l'excès de gaz.

La température ne doit pas dépasser 111°, car le soufre se condenserait à l'état liquide. C'est pourquoi le travail doit être arrêté tous les 6 à 8 jours. On aère la chambre et 24 h. après, les ouvriers y pénètrent pour enlever le soufre.

La *fleur* la plus fine est celle qui se dépose le plus loin du four.

Sur les parois voisines du four, le soufre fond et donne le *candi*.

Il se forme également, dans le voisinage des cornues, une autre variété de soufre, en grains plus gros que ceux de la fleur, et qu'on appelle le *grésil*.

Les causes de la formation du grésil sont mal connues. Il est probable, cependant, que la vapeur de soufre, au sortir des cornues, monte d'abord, et se condense en donnant la fleur de soufre, puis qu'une partie de celle-ci, en retombant, rencontre, à hauteur des cornues, des vapeurs chaudes qui produisent une agglomération des particules et donnent naissance au grésil.

Le principal emploi du soufre réside dans le traitement des maladies de la vigne, et pour cet usage, il a une valeur d'autant plus grande qu'il est en particules plus fines.

100 kgs de soufre brut donnent 70 kgs de fleur et 22 kgs de candi et de grésil.

Le sublimé, recueilli dans les chambres, est monté par une chaîne à godets et déversé sur un système de tamis coniques, à secousses. La fleur passe à travers et tombe dans des sacs, tandis que le grésil reste sur le tamis.

Digitized by Google

La production annuelle est de 50.000 balles de 100 kgs.

Le candi fondu est coulé, dans des moules, en canon.

Les moules sont en zinc. On les mouille préalablement pour faciliter le démoulage.

La force nécessaire pour actionner les norias, les concasseurs, les tamis, etc., est produite par un moteur de 30 chevaux.

Une pompe à eau, mue par ce moteur et un système de tuyaux, permettent, en cas d'inflammation des poussières de soufre, de noyer rapidement le foyer de l'incendie.

Le résidu, qui reste dans la cornue après la distillation du soufre, et qui renferme encore un peu de ce corps, est utilisé à la fabrication de l'acide sulfurique, dans l'Usine de la Cie Bordelaise, à Cette.

Compagnie industrielle des Pétroles

Usine de Frontignan

Cette usine, d'installation toute récente, fonctionne depuis un an seulement.

Elle reçoit principalement du pétrole brut américain et du distillat roumain, c'est-à-dire du pétrole brut, privé des essences par une première distillation.

Ces matières premières, apportées à Cette, par les navires pétroliers, sont entreposées dans deux grands réservoirs, puis transportées par des chalands-citernes, par le canal, jusqu'à l'usine même.

Des pompes puisent le pétrole dans ces chalands et le déversent dans des réservoirs qui constituent des entrepôts de douane.

C'est dans ces réservoirs que le pétrole est pris par des pompes, au fur et à mesure des besoins, et envoyé dans les chaudières.

La distillation a d'abord lieu dans des chaudières cylindriques, horizontales ou *stills*, en tôle d'acier rivée, de 300 hectol., chauffées par un foyer.

Les essences passent d'abord, puis les huiles lampantes. Les huiles lourdes, qui restent dans l'appareil, sont transvasées dans d'autres chaudières, appelées *black-pots*.

Les gaz non-condensés sont reçus dans un gazomètre et, de là, envoyés dans les foyers des chaudières.

Les vapeurs se condensent dans un réfrigérant, surmonté d'un déflegmateur, qui produit un fractionnement grossier. Ce déflegmateur est un cylindre qui porte en haut un tuyau pour le dégagement des produits légers (petit jet) et, en bas, un tuyau pour les produits lourds qui sont, en général, plus abondants (gros jet).

Ces deux tuyaux se prolongent par des serpentins entourés d'eau froide.

Derrière le massif en maçonnerie, qui contient les chaudières, se trouve la chambre de distillation où arrivent tous les liquides condensés, des chaudières de la batterie.

A chaque chaudière correspondent deux tuyaux d'écoulement (gros jet et petit jet). Chaque tuyau communique avec une petite boîte, munie d'une glace ou *lanterne*, qui permet d'observer la couleur et la température. Un robinet sert pour prélever des échantillons et prendre la densité.

La distribution des liquides, suivant leur nature, aux divers bacs de dépôt, se fait d'une façon simple et ingénieuse, qui supprime toute manœuvre de robinets.

Au sortir de la lanterne, le liquide s'écoule par un tube télescopique articulé, dont on dirige, à volonté, l'extrémité dans tel ou tel compartiment d'une caisse ; chaque compartiment correspond à un réservoir.

Les essences sont rectifiées dans une chaudière chauffée à la vapeur.

Le pétrole distillé, essence ou huile lampante, est envoyé dans les épurateurs.

L'*épuration chimique* consiste en des traitements à l'acide sulfurique, puis à la soude, suivis chacun de lavages à l'eau. L'agitation se fait au moyen de l'air comprimé.

L'*épurateur*, ou *batteuse*, est en tôle doublée de plomb. Pour sécher le pétrole, on le filtre sur une cuche de sel de 1 m. d'épaisseur.

L'acide sulfurique, chargé de goudrons provenant de l'épuration, est traité

Digitized by Google

par de l'eau, dans des bacs munis de cloisons en chicane. Les goudrons surnagent et sont décantés. On les brûle par pulvérisation dans les foyers.

Les *huiles lourdes,* ou *mazout,* ne peuvent être distillées dans les chaudières en tôle qui seraient promptement détériorées. On les envoie dans des chaudières en fonte, de 7 cm. d'épaisseur à la partie inférieure. On obtient une nouvelle quantité d'huile lampante, des huiles de graissage et du coke.

Le coke de pétrole peut servir aux mêmes usages que le charbon des cornues.

L'usine possède un générateur à bouilleurs, de 200 m² de surface de chauffe. et une chaudière tubulaire démontable NICLAUSSE.

Une petite dynamo produit le courant nécessaire à l'éclairage de l'usine .

L'usine fabrique, notamment, la *motricine,* qui est une essence homogène, bouillant entre 35° et 36°, et la *radioléine,* pétrole de luxe, composé de 25 % d'huile lampante roumaine et 75 % d'huile lampante américaine (produits de cœur).

COMPAGNIE DES SALINS DU MIDI

7, Boulevard Victor-Hugo, Montpellier.

SALINS DE BERRE

L'eau de l'étang de Berre, qui a une densité de 2°.5 B., est amenée par un canal et élevée par une roue à tympan, dans les partènements extérieurs où elle abandonne du carbonate de chaux, du sesquioxyde de fer et se concentre jusqu'à 12°. Elle passe ensuite dans les partènements intérieurs où elle abandonne du sulfate de calcium et se concentre de 12° à 17°.

Enfin, elle atteint dans les *avant-pièces,* la densité de 25° B., qui correspond à la saturation en chlorure de sodium. On dit alors que les eaux sont *en sel.*

Les eaux ont une coloration rose rappelant celle des solutions de sels de manganèse. Cette coloration est due à des infusoires (Monas Dunalii) et les sauniers se basaient, autrefois, sur cette coloration pour apprécier le degré de concentration des eaux.

Les eaux en sel passent ensuite sur les *tables salantes* ou *cristallisoirs,* bassins de 20 à 25 cm. de profondeur, où le sel se dépose.

A la fin de l'été, on fait écouler les eaux-mères, on enlève le sel, que l'on réunit en tas ou *camelles,* que l'on recouvre de tuiles. Là, il s'égoutte en attendant d'être livré à la consommation ou à l'industrie. Le sel le plus sec est broyé entre des cylindres de cuivre ou de porcelaine et vendu comme sel fin.

Les salins de Berre, qui ont une superficie de 300 hectares, produisent, en moyenne, 25.000 tonnes de sel par an. Ce n'est là qu'une faible partie de la production de la Cie des Salins du Midi, qui possède la plupart des salins des côtes françaises de la Méditerranée.

BILLAULT, CHENAL, DOUILHET ET Cie

Usine pour le traitement des eaux-mères, à Berre (Bouches-du-Rhône).

Cette usine, qui appartient à la Cie des Salins du Midi, vient d'être louée par la maison BILLAULT, CHENAL, DOUILHET et Cie.

Elle traite les eaux-mères fournies par les Salins de Berre et obtient du sulfate de sodium, du sulfate de magnésium, du chlorure de potassium impur (engrais de mer), du chlorure de magnésium, de l'hydrocarbonate de magnésium, de la magnésie légère, de la magnésie lourde et du brome.

Les eaux-mères, que l'on évacue des tables salantes, lors du *levage* du sel, ont une densité de 28° B.

Elles sont envoyées à l'usine où on les concentre encore sur table, à 30°-35° B. Elles abandonnent du *sel mixte,* mélange de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium.

Sulfate de sodium. — Ce sel mixte peut servir à faire du sulfate de sodium. Pour cela, on le redissout dans de l'eau de mer, de façon à faire une solution à 30° B., que l'on envoie de nouveau sur table.

Digitized by Google

Pendant les nuits froides de l'hiver, il se produit une double décomposition entre le sulfate de magnésium et le chlorure de sodium, et il se dépose du sulfate de sodium à 10 H^2O. Tous les matins, on enlève le sel déposé pendant la nuit, car, durant le jour, la réaction inverse se produirait.

Actuellement, on n'a pas intérêt, au point de vue commercial, à faire du sulfate de sodium, ce sel étant produit à bas prix par le procédé HARGREAVES.

Sulfate de magnésium. — Les eaux à 35°, qui ont fourni le sel mixte, sont conservées pendant l'hiver dans de grands réservoirs en ciment de 2.000 m^3, où elles abandonnent encore du sulfate de magnésium.

Engrais potassique. — Au printemps, les eaux sont envoyées sur tables où elles se concentrent, à 40° B. et déposent un mélange de carnalite, de kaïnite et de chlorure de sodium, à 14 % de KCl, qui est vendu aux agriculteurs sous le nom d'engrais de mer.

Brome. — Enfin, les eaux résiduaires sont traitées, pour l'extraction du brome qu'elles contiennent, à la dose de 7 kgs par mètre cube.

Elles sont introduites dans des récipients, en lave de Volvic, puis additionnées d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

Le brome se condense dans un serpentin en grès et se rassemble dans des flacons en verre, à deux tubulures, à la suite desquels se trouve une colonne en grès, remplie de tournure de fer humide, qui arrête les dernières vapeurs de brome, en donnant du bromure de fer, qui servira à préparer du bromure de potassium.

Après l'extraction du brome, les eaux sont concentrées dans des chaudières et laissent déposer du chlorure de magnésium.

Raffinage du sulfate de magnésium. — Le sulfate de magnésium brut, obtenu précédemment, contient du chlorure de sodium. On le redissout, dans de grandes chaudières hémicylindriques chauffées à la vapeur, et on fait cristalliser. Le chlorure de sodium, n'étant guère plus soluble à chaud qu'à froid, reste dans les eaux-mères, tandis que le sulfate de magnésium cristallise.

L'usine de Berre produit, annuellement, 200 tonnes de sulfate de magnésium raffiné.

Carbonate de magnésium et magnésie. — Les eaux-mères froides, du raffinage précédent, sont traitées par le carbonate de sodium en solution bouillante. Il se précipite du carbonate de magnésium lourd qu'on lave deux ou trois fois.

En faisant bouillir ce carbonate avec de l'eau, il perd de l'anhydride carbonique et se transforme en *hydrocarbonate léger.*

La bouillie blanche, ainsi obtenue, est égouttée sur toile, puis la pâte est façonnée en pains, que l'on dessèche à l'air, puis à l'étuve, et qu'on blanchit ensuite par exposition à l'air.

L'hydrocarbonate léger, calciné dans un four, donne la *magnésie légère* et le carbonate lourd donne la *magnésie lourde.*

SOCIÉTÉ MARSEILLAISE DE SULFURE DE CARBONE

Aux Chartreux (Marseille)

L'usine, dirigée par M. G. DEISS, fabrique du sulfure de carbone, de l'acide sulfurique et de l'huile. Le procédé employé pour la fabrication du sulfure de carbone est celui de MM. DEISS et LOMBARD, qui permet d'utiliser, pour la fabrication de l'acide sulfurique, l'hydrogène sulfuré qui se produit toujours en même temps que le sulfure de carbone, dans l'action des vapeurs de soufre sur le charbon incandescent.

Les cornues sont en terre réfractaire, vernissée intérieurement. Elles sont à section elliptique (70 cm. + 50 cm.).

Une grille, en terre réfractaire, placée à 20 cm. du fond, supporte le charbon. Le soufre est introduit par un tube qui s'arrête juste au-dessous de la grille. Les vapeurs de soufre, formées dans l'espace inférieur, s'élèvent à travers la couche de charbon.

Les cornues sont disposées verticalement, au nombre de 4, dans un four.

L'usine possède 27 fours.

Digitized by Google

Le couvercle de chaque cornue porte trois ouvertures. L'une sert au chargement du charbon, la deuxième au chargement du soufre et la troisième au dégagement des gaz et des vapeurs. Le soufre, qui est de la qualité 3e belle, est concassé et introduit dans chaque cornue par un distributeur spécial, par quantités de 800 gr. toutes les 5 minutes. Le charbon employé est du charbon de hêtre, qui est très dense. On le chauffe, par la chaleur perdue des fours, avant de le charger dans les cornues.

Ce chargement se fait toutes les 6 heures, par 20 kgs.

Les appareils de condensation se composent de deux caisses en tôle, plongées dans l'eau.

La première, qui est la plus petite, est vide.

Elle a pour but de retenir la plus grande partie du soufre non combiné.

La deuxième porte des plaques de tôle disposées en chicane.

On produit 150 kgs de sulfure de carbone par jour et par cornue.

Les gaz non condensables, constitués par de l'hydrogène sulfuré et un peu d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, sont aspirés par une pompe et, après avoir traversé une couche d'huile qui retient le sulfure de carbone qu'ils peuvent encore contenir, ils sont brûlés dans des fours en vue de la fabrication de l'acide sulfurique.

Le sulfure de carbone, recueilli dans les appareils de condensation, a une couleur brune et contient 8 à 10 % de soufre dissous.

On le rectifie dans une chaudière à double fond chauffée à la vapeur, pouvant recevoir 4.000 à 4.500 kgs de sulfure. Cette distillation dure 6 heures. Lorsqu'elle est terminée, on envoie, dans le double fond, de la vapeur d'eau surchauffée pour fondre le soufre, résidu de la distillation, et l'évacuer.

Le sulfure de carbone est toujours conservé sous l'eau. Il est expédié dans des fûts en tôle rivée, sous une couche d'eau.

L'emploi du sulfure de carbone et des sulfocarbonates a beaucoup diminué depuis la disparition du phylloxera.

L'usine produit 2.000.000 de kgs de sulfure par an et pourrait en produire trois fois plus.

Un partie de la production est utilisée, dans l'usine même, pour l'*extraction de l'huile des tourteaux* des graines oléagineuses (arachides, sesames, olives).

Ces tourteaux, broyés entre deux cylindres, sont entassés dans une grande cuve cylindrique pouvant contenir 25.000 kgs.

Le sufure de carbone qui, d'une façon continue, est envoyé par la base, traverse lentement la masse, en dissolvant la matière grasse. La solution sulfocarbonique de graisse étant plus légère s'écoule par la partie supérieure, dans une chaudière.

Pour opérer l'épuisement complet qui dure 24 h., il faut 4 kgs de sulfure pour 1 kg. de tourteau.

A la fin, on fait écouler le sulfure qui remplit l'appareil, puis on chasse le dissolvant qui imprègne le tourteau en envoyant, dans le cylindre, un jet de vapeur.

La solution sulfocarbonique est distillée et le même dissolvant sert au traitement d'une nouvelle quantité de tourteau.

Il suffit de compenser les pertes, qui sont seulement de 1 %, du poids du tourteau.

L'huile ainsi extraite est vendue aux savonneries.

Les grignons d'olives, qui n'ont pas de valeur alimentaire pour les animaux, se prêtent très bien à ce traitement et restituent jusqu'à 15 et 20 % d'huile. Le résidu est employé comme combustible.

Quand les tourteaux épuisés renferment de l'azote, comme c'est le cas pour ceux de sésame, on les vend comme engrais, mais ils ne peuvent plus servir à la nourriture des animaux.

Acide sulfurique. — L'hydrogène sulfuré est brûlé dans les fours. Mais la quantité d'anhydride sulfureux ainsi produite n'étant pas suffisante pour alimenter les chambres, on y ajoute du soufre.

On obtient ainsi de l'acide sulfurique au soufre, exempt d'arsenic.

On le concentre de 52 à 60° dans des bacs en plomb, chauffés par la chaleur

Digitized by Google

perdue du four où se fait la concentration de 60° à 66°. Cette concentration a lieu dans 36 capsules de porcelaine, de 5 litres, disposées en 2 cascades parallèles.

L'usine produit 4.000 kgs d'acide, à 66° par jour.

Huilerie. — Depuis 3 ans, une huilerie se trouve annexée à l'usine. Elle fabrique principalement de l'huile d'arachides. Les arachides décortiquées, provenant de l'Afrique occidentale, sont d'abord broyées entre des cylindres, puis pressées à froid à la presse hydraulique. On répartit 4 à 5 kgs de farine dans des *scourtins,* tissus très résistants, de chanvre, aloès et crin. Une presse reçoit 40 scourtins séparés par des plaques de tôle. La pression est de 200 kgs à 300 kgs par cm².

Les tourteaux provenant de cette première pression sont broyés par des meules verticales en granit, puis chauffés à 55° dans des étuves à vapeur et enfin pressés de nouveau. Les huiles sont ensuite envoyées dans des filtres-presses. La filtration se fait à travers des toiles en chanvre et un tissu de laine.

Les huiles obtenues par pression à froid sont seules comestibles.

Les huiles provenant de la deuxième pression sont des huiles industrielles, utilisées principalement par les savonneries.

L'usine traite 30.000 kgs de graines par jour.

La force motrice nécessaire pour toute l'installation est fournie par un moteur PIGUET, de Lyon, de 200 chevaux.

BRASSERIE DE LA MÉDITERRANNÉE (MARSEILLE).

Procédés E. Velten.

Le malt en grain est d'abord écrasé entre des cylindres, puis on procède au brassage par *décoction.*

Dans une *cuve-matière* en cuivre, munie d'un agitateur mécanique et d'un faux fond en cuivre percé de petites fentes, on délaie le malt moulu dans de l'eau, puis on ajoute de l'eau chaude pour porter la température du mélange à 35°. On prélève alors une partie (1/3) de la *trempe* que l'on verse dans une chaudière en cuivre chauffée à la vapeur où on la porte doucement à 75°, température au-dessus de laquelle la diastase est détruite, puis enfin à l'ébullition.

On ramène le liquide dans la cuve-matière, ce qui porte la température du mélange à 50°.

On répète cette opération une seconde fois.

Après 1 heure à 2 heures de repos, on fait écouler le moût clair à travers le fond perforé de la cuve et on l'envoie dans les chaudières pour la *cuisson.* Le résidu qui reste sur le fond de la cuve ou *drèche* est lavé à l'eau et utilisé à l'alimentation des animaux.

Le moût, additionné de houblon, est soumis à la *cuisson* qui a pour but de le concentrer, de le stériliser, de le clarifier par la coagulation des matières albuminoïdes du malt, et enfin de dissoudre les principes du houblon.

Après la cuisson le moût est refroidi et aéré dans le *réfrigérent Velten.*

C'est un réservoir en cuivre de 100 hectolitres muni d'un couvercle à fermeture hydraulique et d'un faux fond filtrant.

A l'intérieur, de la glycérine à — 10°, circulant dans un serpentin, refroidit le moût à + 10° environ.

En même temps, on envoie de l'air qui a été stérilisé par passage sur du coton imprégné de formol et dans un tuyau chauffé par un bec Bunsen. Cet air arrive dans la cuve par un tuyau perforé et produit à la fois l'aération nécessaire à la vie de la levure et un brassage.

Le moût est alors envoyé dans des caves dont la température est maintenue à — 2° ou — 3° par circulation de glycérine refroidie dans un appareil à anhydride sulfureux.

Le moût est additionné de levure (300 gr. par hectolitre) et abandonné à la fermentation (fermentation basse) pendant 15 jours.

On met ensuite la bière en foudre où la fermentation secondaire dure encore deux mois.

La bière en bouteilles est pasteurisée. On porte les bouteilles pleines dans une

Digitized by Google

longue cuve qu'on leur fait parcourir lentement et où elles sont portées progressivement à 70°. Quant aux fûts, ils sont goudronnés intérieurement avant le remplissage.

Les différentes parties de l'usine sont maintenues dans un grand état de propreté pour éviter la formation de foyers d'infection et, par suite, les altérations et les maladies de la bière.

L'eau qui sert au lavage des appareils ainsi que des bouteilles et des fûts est préalablement stérilisée à l'ozone. L'ozoniseur employé est celui de MARMIER et ABRAHAM. L'effluve est produite par un courant de 15.000 volts fourni par un transformateur.

L'air ozonisé est envoyé dans un cylindre où il rencontre une pluie d'eau.

Laboratoire. — Le laboratoire a pour principal rôle de faire la sélection et la culture des levures.

RAFFINERIES DE LA MÉDITERRANÉE

P. Massot et fils. Marseille.

Cet important établissement fabrique le sucre raffiné en pains et en tablettes ainsi qu'une petite quantité de sucre aggloméré.

Les matières premières sont les sucres bruts indigènes de betterave de 1er, 2e et 3e jet, et les sucres de canne des colonies, provenant principalement de la Réunion et de la Guadeloupe.

Ces différents sucres sont associés en proportions convenables pour que le mélange possède une richesse saccharine constante et une légère alcalinité, les sucres de canne étant généralement acides et les sucres de betterave alcalins. On ajoute même, si c'est nécessaire, de la chaux.

Les sucres sont donc introduits dans de grands bacs et dissous dans de l'eau chauffée à 60°, par barbotage de vapeur, de façon à obtenir un sirop à 30°-32° B.

On utilise, pour cette dissolution, les eaux sucrées provenant du lavage des sacs, des farines, etc. On ajoute au sirop du sang et du noir animal en poudre, puis on l'envoie dans une autre chaudière où il est porté à l'ébullition.

Le sang est coagulé et forme une écume qui entraîne le noir et les matières en suspension. On sépare le sirop clair par décantation et on l'envoie dans un filtre « DANEK », composé de sacs en toile maintenus ouverts par une tôle ondulée et filtrant du dehors en dedans.

Les sirops qui ont une densité de 34 à 35° B., à la tempéraure de 90°, sont plus ou moins colorés, suivant leur provenance.

Les moins colorés serviront aux *clairçages*.

Les autres, qui sont très limpides, mais encore colorés, passent dans les filtres à gros noir.

Ce sont de longs cylindres verticaux de 1 m. de diamètre et 10 m. de hauteur. Le noir en grain repose sur un fond composé, à partir du bas, d'une toile métallique, d'une toile filtrante, d'un feutre et enfin d'une deuxième toile filtrante.

Ces filtres contiennent 7.000 kgs de noir et peuvent recevoir 7.000 kgs de sirop. Le même liquide circule dans deux filtres, soit en tout à travers une épaisseur de 20 m. de noir.

Le noir agit non seulement comme décolorant, mais il absorbe aussi les matières organiques et les sels minéraux qui empêchent la cristallisation du sucre.

Le sirop, qui contient alors 30 % d'eau, est concentré dans une chaudière a cuire dans le vide jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 10 % d'eau.

La concentration se fait à 85°-86°, sous une pression de 22 cm.

La cuite terminée, on fait tomber la masse dans un grand bac peu profond, muni d'un agitateur mécanique qui a pour but de la rendre homogène.

C'est là que la masse cuite est prise pour le remplissage des *formes*.

Ces formes, en tôle galvanisée, sont enduites intérieurement, de temps en temps, d'un vernis composé de kaolin et de silicate de soude.

L'orifice placé à la pointe est fermé au moyen d'un clou.

Les moules sont placés sur des charriots mobiles sur rails. On les amène sous

Digitized by Google

un bac rempli de masse cuite et dont le fond est muni d'ouvertures correspondant à une rangée de moules. Un ouvrier, en manœuvrant un levier, déplace l'obturateur qui fermait ces ouvertures et toute la rangée de formes se remplit.

Peu après, il se forme à la surface du pain une croûte cristalline. Un ouvrier la brise avec un couteau en bois et agite la masse encore pâteuse pour la rendre homogène. C'est l'*estrinquage* ou *mouvage*.

Les formes sont ensuite abandonnées pendant 8 à 10 heures dans l'empli, vaste bâtiment dont la température est maintenue constamment à 30°-35°. On enlève ensuite les clous, et les formes sont transportées par des monte-charges aux *greniers*. Là, elles sont placées sur les *lits-de-pains*, tables percées de trous, sur lesquelles les pains s'égouttent. La mélasse ou *sirop vert* qui s'écoule se rassemble au-dessous, sur une table inclinée en forme de gouttière.

Il y a 50 lits de 600 à 700 pains par étage et 7 étages de greniers.

Le pain, qui est souvent d'une couleur brune, surtout vers la pointe, est claircé avec des sirops de plus en plus purs. Ce qui s'écoule constitue le *sirop d'égout*.

Quand celui-ci sort blanc, on porte les formes sur les *sucettes*. Ce sont des caisses plates, en fonte, mobiles sur rails, et dont la face supérieure porte des cavités munies de rondelles de caoutchouc destinées à recevoir les pointes des formes.

Ces caisses communiquent avec une pompe à air qui abaisse la pression à 30 cm. de mercure. La clairce qui imprègne le sucre se trouve ainsi aspirée. Les pains sont ensuite retirés des formes et on procède au *plamotage*, c'est-à-dire qu'au moyen d'un petit rabot rotatif, mû électriquement, on racle la base de chaque pain pour l'égaliser. Enfin, pour terminer, on les porte dans une étuve à 50°.

Les sirops verts et égouts provenant des clairçages sont concentrés dans des chaudière à cuire et la masse cuite essorée à la turbine. On obtient ainsi des sucres colorés : *vergeoises, bâtardes* ou *cassonades*.

Les pains obtenus comme il vient d'être dit sont sciés et débités en petites tablettes. Mais, par suite de leur forme, ils donnent lieu à un déchet, les morceaux fournis par le pourtour ne pouvant être parallélipipédiques.

L'emploi de moules rectangulaires ne présente pas cet inconvénient.

La masse cuite, obtenue comme d'ordinaire, est coulée dans ces moules disposés dans une sorte de tambour annulaire.

Chaque moule, qui a 20 cm. d'épaisseur et pour hauteur celle de la turbine, est divisée en compartiments de 25 mm. d'épaisseur par des tôles verticales mobiles. Enfin, les parois intérieures et extérieures des moules sont formées par deux cylindres concentriques en tôle, démontables, formant manchon. Chaque tambour reçoit 8 moules comprenant chacun 16 plaquettes. Au bout de 24 h., lorsque le sirop s'est solidifié dans les moules, on retire au moyen d'une grue le tambour intérieur de son manchon. Les côtés latéraux des plaques de sucre se trouvent libres.

On transporte l'ensemble des moules dans l'intérieur d'une turbine spéciale (turbine ADAM) dans laquelle les plaques se trouvent disposées radialement. Ces turbines sont commandées électriquement par la partie inférieure.

Le châssis supportant les plaques ayant été assujetti solidement, on met en marche la turbine pendant 20 minutes.

Sous l'action de la force centrifuge la mélasse s'écoule latéralement.

On introduit ensuite la clairce suivant l'axe de la turbine. Le clairçage est terminé en 1 heure. Les plaquettes sont ensuite retirées de leur châssis, séchées à l'étuve et sciées. Ce procédé est incomparablement plus pratique et plus rapide que l'ancien.

La production totale annuelle de l'usine est de 55.000 tonnes de raffiné.

Il y a 8 chaudières tubulaires de NAEYER, de 250 chevaux chacune, 2 machines de 120 à 150 chevaux et une machine verticale WEYHER et RICHEMOND, de 120 chevaux; une dynamo à 6 pôles, type THURY, qui fournit un courant continu de 110 volts, pour l'éclairage; un générateur triphasé, qui actionne un moteur pour pompe à eau et enfin une machine STAPFER de DUCLOS, de Marseille, de 80 chevaux, qui actionne une pompe à air.

Nous avons encore visité l'*usine à gaz de Montpellier*, ainsi que l'importante

Digitized by Google

usine de la *Société des Produits chimiques de Marseille, l'Estaque,* la *savonnerie Arnavon* et la *manufacture de caoutchouc de Pontoux et Cie* ; ces trois dernières usines ont déjà été décrites dans cette Revue[1].

Nous avons donc visité, tant dans la région de Montpellier que dans celle de Marseille, 13 usines. Nous avons reçu partout l'accueil le plus aimable et nous en remercions vivement MM. les Directeurs et Ingénieurs.

LES ESSENCES DE GENÉVRIERS[2]

PAR J. RODIÉ

Chimiste de la maison Lautier fils, à Grasse.

V. — HUILE DE CADE.

L'huile de cade, comme l'indique son nom, n'est pas un produit de tout point comparable à ceux que nous avons étudiés jusqu'ici. On l'obtient en chauffant à feu nu et sans eau les branches du cade. Tandis que nous avions affaire à des essences préparées par distillation à la vapeur d'eau, par conséquent à des liquides enlevés à la plante mécaniquement, ici nous allons parler du résultat d'une combustion incomplète de la matière première, ce qui est en somme une distillation avec pyrogénation. Aussi l'huile de cade contient-elle des acides, des résines, des phénols et des corps terpéniques.

C'est un liquide noir très foncé, plus ou moins épais, d'odeur empyreumatique désagréable, rappelant le goudron. Sa densité varie entre 0.980 et 1.030. La solubilité est tantôt complète tantôt incomplète dans l'alcool, dans l'éther de pétrole, l'acide acétique et toujours parfaite dans l'huile d'olive et la térébenthine.

Sauf CATHELINEAU et HAUSSER, dont l'étude assez complète sera relatée plus bas, l'huile de cade n'a été étudiée que partiellement et à des points de vue différents.

Adam a publié sur ce sujet des recherches plus pharmaceutiques que chimiques, dont le principal but était de donner des renseignements à ses collègues pour le contrôle de la pureté de l'huile. Il a comparé ses résultats avec ceux obtenus avant lui par WITOLD de SCHUTZ.

L'analyse a été faite par fractionnements de 25 en 25 degrés à la pression normale, et ADAM fait à ce sujet une fort intéressante remarque sur l'oxydabilité des goudrons contenus dans l'huile : « En effet, dit-il, la somme des poids des différentes fractions a toujours dépassé, malgré les pertes inévitables, le poids de la matière mise en œuvre. » Les phénols et les acides de chaque fraction étaient ensuite séparés comme d'habitude au carbonate de soude et à la soude. Il passait à la distillation de 7 à 12 % avant 250°, de 10 à 33 % entre 250° et 275°, de 10 à 37 % entre 275° et 300° ; résidu 20 à 60 %. La conclusion d'ADAM est qu'il n'y a pas de critérium de pureté pour l'huile de cade, et l'on s'explique facilement cette manière de voir au simple examen des chiffres cités.

WALLACH (*A.*, *238*, 82) montra que l'huile de cade est une des plus importantes sources de cadinène, et donna au nouveau sesquiterpène un nom rappelant son origine. Il extrayait ce corps de la fraction 260 à 280° en passant par le chlorhydrate.

CATHELINEAU et HAUSSER, dans une série de notes parues au *Bulletin de la Société chimique,* ont approfondi la question, séparé et étudié les constituants les plus intéressants. Devant la difficulté d'entraîner l'huile à la vapeur d'eau pour la frac-

1. TASSILLY. Voyage d'étude des élèves de l'Ecole municipale de Physique et de Chimie industrielles de Paris. *Revue de Chimie pure et appliquée,* 12 nov. 1905.

2. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1906, 9**, 444.

Digitized by Google

tionner, ils opèrent une séparation en agitant l'huile avec de la soude à 5 %, obtenant ainsi les produits solubles et les insolubles. Ces deux groupes sont alors traités par diverses méthodes résumées dans le tableau suivant. Les chiffres se rapportent à 400 cc.

Premier groupe	a. Extraction par l'éther de pétrole	9 cc.
	b. Extraction par l'alcool amylique	36
	c. Neutralisation par SO^4H^2 et entraînement à la vapeur d'eau	6
	d. Dépôt d'une résine de cette eau distillée	19
	e. Neutralisation de l'eau distillée à la soude, évaporation, mise en liberté des acides par HCl, nouvelle évaporation et extraction des acides à l'alcool	3
	f. Décantation d'une huile soluble non entraînée à la vapeur d'eau	4
		77 cc.
Second groupe	La partie insoluble dans la soude et séparée de celle-ci par l'éther de pétrole donne à la distillation fractionnée	
	de 100° à 245°	3 cc.
	de 245° à 260°	110
	de 265° à 280°	140
	Résidu	60
		313 cc.

Etude du groupe I. — Dans ce groupe, CATHELINEAU et HAUSSER négligent les fractions (c) et (f) à cause de leur insuffisance. La fraction (a) est reconnue identique avec les corps du groupe II. La fraction (e) est composée en majorité d'acide acétique. Seules les fractions (b) et (d) méritent d'être étudiées plus à fond. Pour cela, les 36 cc. extraits à l'alcool amylique sont divisés en produits solubles dans l'eau et insolubles. La partie insoluble est une substance résineuse, sèche, fondant dans l'eau chaude, soluble dans les solvants organiques, réduisant le nitrate d'argent. Elle est précipitée par l'acétate neutre de plomb et dédoublée par fusion avec de la potasse en résine, résorcine et pyrogallol en petite quantité. La partie soluble dans l'eau renferme les combinaisons sodiques de corps organiques qu'on peut précipiter par les acides forts. Ce précipité, plus lourd que l'eau, distillé au vide donne une liqueur phénolique qui bout à la pression normale entre 215° et 250° et possède l'odeur de la créosote. Il est donc permis de conclure que cette fraction est constituée par des éthers phénoliques de corps résineux dédoublables par la chaleur.

La fraction (d) est une résine cassante, pulvérisable, séparable en deux parties par l'éther. Pour cela, on la dissout dans la soude à 2 % et on ajoute de l'éther ; puis on neutralise graduellement avec de l'acide chlorhydrique en dépassant le point neutre. Il se forme une solution éthérée de la résine et des grumeaux. La solution contenait 8 cc. d'un produit qui n'a pas été étudié. L'insoluble est une espèce définie, cristallisée. L'analyse organique, après purification par transformation en sel de baryum, a donné une formule qui correspond à $C^{12}H^{11}O^3$ ou un multiple. Ce corps existe en flocons si on le précipite des solutions alcalines, et se coagule comme les albuminoïdes, si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à ses solutions aqueuses. Il s'additionne mécaniquement l'éther, qu'il retient avec énergie, et fait entendre une série de crépitements lorsqu'on cherche à l'en débarrasser en le chauffant sous l'eau. On l'obtient alors seulement cristallisé.

Etude du groupe II. — Le second groupe ne se prêtant pas plus que le premier à la distillation fractionnée, à cause des décompositions qui se produisent, les auteurs, abandonnant ce procédé, le soumettent à un entraînement à la vapeur d'eau, simple d'abord, en présence de soude ensuite. Ils obtiennent ainsi des essences bouillant de 245° à 285°. La soude saponifie une partie de l'essence pendant cet entraînement, ce qui indique donc que l'huile renferme, en dehors des éthers phénoliques déjà mentionnés, d'autres qui sont formés avec les corps bouillant de 245° à 285°. Si l'on ajoute la soude dès le début de l'entraînement, l'opération se termine beaucoup plus rapidement. Cette fraction de l'huile de cade varie beaucoup entre les divers produits — du simple au double — et semble caractéristique de la valeur

Digitized by Google

de l'essence. C'est de cette partie que les auteurs ont cherché à obtenir le plus de cadinène possible, sans la fractionner de nouveau, pour éviter les décompositions.

Pour extraire le sesquiterpène, ils mélangent la fraction avec 3 volumes d'alcool à 90° et font passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux en refroidissant. A mesure que le gaz passe, les essences se dissolvent dans le liquide, et après repos il se précipite du chlorhydrate de cadinène cristallisé impur. On le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool absolu. Comme dans cette opération, on est loin d'avoir obtenu un rendement total, on débarrasse les huiles résiduelles des composés chlorés par un courant de gaz ammoniac sec à haute température. Puis on rectifie le produit : la fraction 268°-275° est soumise à un nouveau traitement par HCl gazeux. De cette manière, les auteurs obtiennent 80 grammes de chlorhydrate de cadinène avec 1 litre d'huile d'excellente qualité. Ce procédé est, de leur avis, le meilleur pour évaluer l'essence en question, quoiqu'il soit loin d'être dosimétrique.

Les autres produits, accompagnant le cadinène, forment la majeure partie de cette fraction : ce seraient des carbures voisins.

Comme on le voit par cette étude, l'huile de cade est un produit trop complexe pour qu'on arrive à une connaissance parfaite de tous ses éléments, aussi se prête-t-il facilement aux falsifications, parmi lesquelles il faut citer en première ligne les goudrons et les résines. Etudiant des huiles de provenance du Var et du Gard, distillées de septembre à mai et laissées en repos plusieurs semaines, C. Pépin (*Journ. Pharm. et Chim.*, [6], *24*, 49) a trouvé une réaction pour distinguer l'adultération par la résine. On agite 1 cc. de l'huile avec 15 cc. d'éther de pétrole, on filtre, on ajoute 10 cc. d'une solution d'acétate de Cu à 5 %, on laisse reposer et on mêle enfin avec le double d'éther éthylique. Avec l'huile pure, il y a une coloration jaune clair : si elle est adultérée de résine, le mélange se colore fortement en vert. La réaction est sensible pour 10 % de résine.

VI. — Emplois. Conclusion.

Les essences de genévrier ont toutes joui d'une grande réputation thérapeutique, et de nos jours, s'il est vrai qu'on leur préfère des remèdes d'un dosage plus exact, elles sont encore utilisées dans l'art vétérinaire. Deux servent comme emménagogues, ce sont la sabine et le genévrier de Phénicie. Leur action est analogue, quoique moins accentuée pour le second. On admet que l'excitation produite sur l'utérus est due au sabinol, aussi comprend-on que la valeur des essences repose sur leur teneur en cet élément. Ingéré par les malades, il se retrouve dans les urines sous forme d'acide glucuronique, terme fréquent de la désagrégation de l'édifice moléculaire par l'organisme. L'huile de cade a été préconisée et employée avec succès contre les maladies de la peau et en particulier du cuir chevelu. Enfin le genévrier commun est parfois donné comme sudorifique et antirhumatismal. Mais l'emploi le plus considérable de l'essence de baies de genièvre est assurément la fabrication des nombreuses boissons dont elle est la base dans les pays anglo-saxons.

Au point de vue chimique, on remarque que tous les genévriers, sauf l'huile de cade qui s'en éloigne, ont une constitution à peu près semblable. Comme dans les conifères, dont ils sont très voisins, les terpènes dominent, et tous contiennent du cadinène. Malgré ces ressemblances apparentes, ils ont pourtant chacun des éléments originaux, corps qui contribuent à former leur arome et qui font ressortir, chez des individus aussi rapprochés, l'infinie complexité à laquelle semble se plaire la nature.

Grasse, octobre 1906.

Digitized by Google

SUR UN NOUVEL URÉOMÈTRE

PAR M. RAOUL NEVEU

Appareil. — L'uréomètre se compose d'une petite cloche D graduée en cc. plongeant dans une éprouvette à pied C, la cloche est reliée par un tube de caoutchouc au petit flacon à réaction A, de forme spéciale, portant un appendice B, qui permet d'introduire séparément l'urine et le réactif et d'en opérer ensuite le mélange en vase clos.

L'avantage de cet uréomètre sur ceux déjà connus consiste surtout dans la forme du flacon à réaction dont le volume, peu encombrant, permet de le plonger pendant l'opération dans un vase contenant de l'eau à la même température que celle de l'éprouvette, afin d'avoir une température uniforme dans tout l'appareil.

Réactif. — Comme la plupart des uréomètres, celui que nous présentons est basé sur l'action des hypobromites alcalins en dissolution, lesquels décomposent l'urée en azote et anhydride carbonique :

$$Co(AzH^2)^2 + 3BrONa = 3NaBr + 2H^2O + CO^2 + 2Az$$

On emploiera donc, pour doser l'urée dans l'urine, une solution alcaline récente d'hypobromite de sodium, contenant un excès de soude destiné à absorber le gaz carbonique produit dans la réaction et on recueillera le volume d'azote dégagé, d'après lequel on déduira le poids d'urée contenu dans le volume d'urine employée.

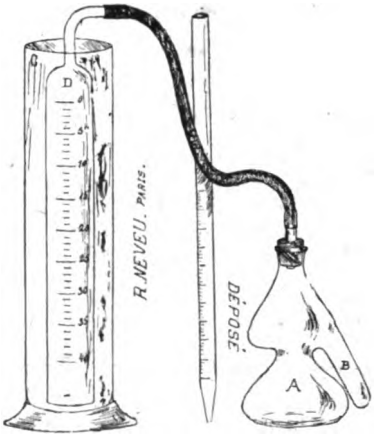
Solution d'hypobromite. — 60 cc. de lessive caustique de soude, 140 cc. d'eau distillée, 7 cc. de brome.

Opération. — On remplit d'eau l'éprouvette et la cloche, de façon que les niveaux soient sur un même plan et qu'ils affleurent le zéro de la cloche.

On verse à l'aide de la pipette dans l'appendice B du flacon à réaction 2 cc. d'urine, puis, dans la partie A, un excès d'hypobromite de sodium (10 cc. environ).

On bouche le flacon et on le relie à la cloche à l'aide du tube de caoutchouc.

On incline alors le flacon à réaction de manière à faire passer lentement l'urine de B en A, il se produit une effervescence et l'azote qui se dégage se rend dans la cloche et y abaisse le niveau de l'eau.



On agite le flacon pour être sûr que la réaction est terminée. Quand le dégagement de gaz a cessé, le liquide doit, pour que le dosage soit exact, conserver la teinte jaune due à un excès de réactif.

En soulevant alors la cloche jusqu'à ce que le niveau de l'eau soit le même dans l'éprouvette et dans la cloche, on lit sur la graduation, le volume de gaz qui, ramené par les corrections ordinaires à la température de 15° et à la pression de 0 m. 760, sera représenté par un certain volume V.

Comme 1 cc. d'azote à 15° et 760 mm. correspond à 2 mg. 562 d'urée, on en conclura que le poids d'urée contenu dans 2 cc. d'urine est :

$$V \times 2 \text{ mg. } 562$$

et dans 1 litre la quantité d'urée sera $(V \times 2 \text{ mg. } 562) \times 500$.

Nous donnons ci-contre une table évitant tout calcul. Pour en faire usage on lit sur la première colonne le volume en cc. constaté à la lecture de la cloche de l'uréomètre ; puis on suit horizontalement jusqu'au point de rencontre de la colonne indiquant la température à laquelle on a opéré. Le chiffre de ce point de rencontre indique le poids d'urée en grammes par litre d'urine, étant donné qu'on a utilisé 2 cc. d'urine.

Digitized by Google

Exemple : Si le volume lu sur la cloche de l'uréomètre est de 12 cc. 5 et la température 20 degrés, le poids d'urée par litre d'urine sera de 15 gr. 76.

Volume lu sur l'Uréomètre	TEMPÉRATURE			
C.C.	10°	15°	20°	25°
1	1,30	1,28	1,26	1,24
1,5	1,95	1,92	1,89	1,86
2	2,60	2,56	2,52	2,48
2,5	3,25	3,20	3,16	3,10
3	3,90	3,84	3,78	3,72
3,5	4,55	4,48	4,41	4,34
4	5,20	5,12	5,04	4,96
4,5	5,85	5,76	5,67	5,58
5	6,50	6,40	6,30	6,20
5,5	7,15	7,04	6,93	6,82
6	7,80	7,68	7,56	7,44
6,5	8,45	8,32	8,19	8,06
7	9,10	8,96	8,82	8,68
7,5	9,75	9,60	9,45	9,30
8	10,40	10,24	10,08	9,92
8,5	11,05	10,88	10,71	10,54
9	11,71	11,53	11,35	11,17
9,5	12,36	12,17	11,98	11,79
10	13,01	12,81	12,61	12,41
10,5	13,66	13,45	13,24	13,03
11	14,30	14,09	13,87	13,65
11,5	14,95	14,73	14,50	14,27
12	15,60	15,37	15,13	14,89
12,5	16,26	16,01	15,76	15,51
13	16,91	16,65	16,39	16,13
13,5	17,56	17,29	17,02	16,75
14	18,21	17,93	17,65	17,37
14,5	18,86	18,57	18,28	17,99
15	19,51	19,21	18,91	18,61
15,5	20,16	19,85	19,54	19,23

Volume lu sur l'Uréomètre	TEMPÉRATURE			
C.C.	10°	15°	20°	25°
16	20,81	20,49	20,17	19,85
16,5	21,46	21,13	20,80	20,47
17	22,11	21,77	21,43	21,09
17,5	22,76	22,41	22,06	21,71
18	23,41	23,05	22,69	22,33
18,5	24,06	23,69	23,32	22,95
19	24,72	24,34	23,96	23,58
19,5	25,37	24,98	24,59	24,20
20	26,02	25,62	25,22	24,82
20,5	26,67	26,26	25,85	25,44
21	27,32	26,90	26,48	26,06
21,5	27,97	27,54	27,11	26,68
22	28,62	28,18	27,74	27,30
22,5	29,27	28,82	28,37	27,92
23	29,92	29,46	29,00	28,54
23,5	30,57	30,10	29,63	29,16
24	31,22	30,74	30,26	29,78
24,5	31,87	31,38	30,89	30,40
25	32,52	32,02	31,52	31,02
25,5	33,17	32,66	32,15	31,64
26	33,82	33,30	32,78	32,26
26,5	34,47	33,94	33,41	32,88
27	35,12	34,58	34,04	33,50
27,5	35,77	35,22	34,67	34,12
28	36,42	35,86	35,30	34,74
28,5	37,07	36,50	35,93	35,36
29	37,73	37,15	36,57	35,99
29,5	38,38	37,79	37,20	36,61
30	39,03	38,43	37,83	37,23
30,5	39,68	39,07	38,46	37,85

BIBLIOGRAPHIE

Die neuere Entwickelung der Kristallographie, par le Dr BAUMHAUER, professeur à l'Université de Fribourg. Un vol. in-8° de 184 p. avec 46 fig. Prix : 4 marks. Brunswick, lib. Friedrich VIEWEG & Sohn.

Ce petit volume s'adresse spécialement à ceux qui, n'ayant à s'occuper de cristallographie qu'incidemment, comme les chimistes et les physiciens, ne se désintéressent pas néanmoins des progrès de cette partie de la science. L'auteur a dû, naturellement, pour faire rentrer son volume dans le cadre et l'étendue de la collection « die Wissenschaft », faire un tri dans les nombreux documents amassés dans ces dernières années.

Le premier chapitre définit le cristal, en tenant compte de la nouvelle conception des cristaux liquides. Puis viennent les diverses classes de cristaux et des considérations sur la pseudosymétrie, le mode de détermination des rapports de symétrie des cristaux, les mâcles, les faces dominantes et la chimie cristallographie. L'auteur, dans cette dernière, insiste particulièrement sur les relations entre la composition chimique et la forme cristalline.

Dr A. G.

Chemie der organischen Farbstoffe, par le Dr R. NIETZKI, professeur à l'Université de Bâle. Un vol. in-8° de 362 p. Prix, relié : 8 marks. Berlin, lib. SPRINGER (1906).

La première édition parut en 1888 ; c'est la cinquième que nous annonçons

Digitized by Google

aujourd'hui. L'auteur a conservé dans cette dernière édition la forme générale de l'ouvrage, mais il l'a revue et complétée.

L'introduction nous apprend quelles sont les causes de la production de la couleur, l'influence des groupes chromophores, des chromogènes et des auxochromes, puis comment on doit sérier chimiquement les diverses matières colorantes. L'auteur décrit d'abord les corps nitrés, puis les azocolorants, les hydrazones, les pyrazolones et les formazyles, auxquels font suite les azométhines et les colorants du stilbène. Le groupe important des colorants quinoniques vient ensuite avec la dioxynaphtoquinone, les dérivés de l'anthraquinone et les quinones oximes. Un chapitre tout entier et fort détaillé a été consacré aux colorants du diphényl et du triphénylméthane, auquel fait suite un autre chapitre tout aussi important : les colorants quinone-imidés (indamines, indophénols, thiazime et thiazones, oxazimes et oxazones, composés aziniques, quinoxaline, flavinduline et fluorindine). Le noir d'aniline, sa formation et ses propriétés, sa composition, font l'objet d'une étude spéciale. A la suite de ces colorants importants nous trouvons les colorants de la quinoléine et de l'acridine, puis les colorants au soufre. Les oxycétones, xanthone, flavones, coumarine et indone forment le dernier chapitre qui est consacré à l'indigo. Dans un complément, l'auteur dit quelques mots de l'orseille et du tournesol, de la canarine et de la murexide.

Dr A. G.

Jahrbuch der Chemie, par Richard MEYER. Un vol. in-8° de 592 p. Prix : 14 marks. Brunswick, lib. VIEWEG & Sohn.

La quatorzième année de ce recueil est parue ; elle enregistre les progrès les plus importants réalisés tant dans le domaine de la chimie pure que dans celui de la chimie appliquée, dans le courant de l'année 1904. Les différentes matières sont groupées en XVII rubriques : chimie physique, chimie minérale, chimie organique, chimie physiologique, chimie pharmaceutique, chimie alimentaire, chimie agricole, métallurgie, explosifs et combustibles, grande industrie chimique, technologie des hydrates de carbone, fermentations, corps gras, matières colorantes, textiles et photographie. Chacune est traitée par un spécialiste. Le « Jahrbuch der Chemie » a subi des modifications dans sa rédaction ; ainsi, par suite de la mort de Guido BODLAENDER, la chimie physique a été confiée au professeur A. CŒHN, de Gœttingue, de même toute la partie relative aux matières colorantes a été traitée par le professeur FRIEDLAENDER. La quatorzième année sera consultée avec autant de fruit que celles qui l'ont précédée.

Dr A. G.

Die elecktrolytische Chloratindustrie, par John B. C. KERSHAW. Traduction allemande du Dr Max HUTH, chimiste de l'A. G. SIEMENS & HALSKE, de Berlin. Un vol. in-8° de 124 p. avec 39 fig. et 3 pl. Prix : 6 marks. Halle a. S. lib. Wilhelm KNAPP.

Il est peu d'industries sur lesquelles on ait autant fait le secret que la fabrication électrolytique du chlorate de potasse. Cette publication qui forme le tome XIX de la collection des « Monographien für angewandte Elektrochemie », intéressera d'autant plus nos lecteurs que, jusqu'ici, on n'a presque rien fait connaître dans la presse scientifique qui ait trait à cette intéressante question. L'auteur, après avoir jeté un coup d'œil général sur l'histoire du procédé et avoir passé en revue les différents procédés et expériences se rattachant à la production des chlorates par voie électrochimique, décrit ensuite les procédés industriels suivis pour la préparation du chlorate et nous donne un aperçu des fabriques qui s'en occupent. On trouvera dans cet ouvrage la description des procédés de WATT, de GALL et MONTLAUR (usines de Villers-Saint-Sépulcre, de Vallorbe de Saint-Michel), de GIBBS (usines de Bückingham, de Niagara Falls), de CARLSON (usines de Mansboe et d'Alby), de BLUMENBERG (usine de Niagara Falls), de LEDERLIN et CORBIN (usines de Chedde), de HURTER et l'United Alcali C° (usine de Bay-City), de KELLNER, de SPILKER et LŒWE et de la Société pour l'industrie chimique de Turgi. Faisant suite à cette description viennent les procédés suivis pour faire cristalliser le chlorate et les données économiques relatives aux prix de revient, consommation et emplois. L'électrolyse permet également de préparer des sels analogues : chlorate de soude, perchlorates, bromates et iodates ; aussi, l'auteur a-t-il consacré quelques pages à ces produits. Un chapitre traite de l'analyse des eaux-mères et des sous-produits. Une annexe renfermant la nomenclature des brevets et la description des principaux d'entre eux, relatifs à la préparation électrolytique du chlorate de potasse, termine ce petit volume.

Dr A. G.

Moteurs électriques à courants continu et alternatif, théorie et construction ; Henry M. HOBART, B. Sc. M. I. E. E. Mem. A. I. E. E., traduit de l'anglais

Digitized by Google

par F. ACHARD, ingénieur à la Société alsacienne de constructions mécaniques. 1 vol. gr. in-8° de 450 pages, avec 526 fig. et 2 planches. Broché : 25 fr. ; cartonné : 27 fr. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1906).

L'étude des moteurs électriques a fait déjà l'objet de nombreux ouvrages. Mais la plupart nécessitent une application de connaissances mathématiques élevées. L'ouvrage de M. HOBART, au contraire, a été conçu dans un esprit essentiellement pratique, l'auteur s'efforçant de mettre en relief les questions les plus importantes en les présentant sous une forme qui permet de renoncer presque entièrement à l'emploi des formules algébriques. La question de la commutation dans les moteurs à courant continu est, entre autres, traitée par une méthode très simple, et la déduction, faite sur un exemple numérique de la théorie du moteur asynchrone triphasé, est également à signaler.

L'absence de formules est d'ailleurs compensée par une riche série d'exemples numériques où les calculs entiers de moteurs de différentes provenances sont développés dans tous leurs détails. C'est là le guide le plus sûr qu'un calculateur novice puisse rencontrer, tandis que le praticien trouve un vif intérêt à comparer ces exemples avec le fruit de sa propre expérience.

Au moment de la publication de l'édition anglaise, certaines questions n'avaient pas toute l'importance qu'elles ont acquise depuis, et, pour cette raison, n'avaient pas été traitées. Tel est le cas pour l'usage des pôles de commutation dans les machines à courant continu, et pour le développement du moteur monophasé à collecteur. Ces lacunes ont été comblées dans l'édition française, qui contient un chapitre sur chacune de ces questions.

Entre temps, l'auteur avait entrepris une série de recherches relatives à la prédétermination du prix de revient des moteurs ; une place leur a été également réservée dans l'édition française.

En résumé, le présent ouvrage s'adresse aussi bien aux praticiens qui y trouveront d'utiles indications, qu'à l'étudiant, qui, grâce à la clarté des méthodes d'exposition, pourra se faire une idée plus complète des phénomènes qu'il étudie, et profiter alors plus efficacement des leçons de la théorie. — X.

Précis d'électricité, Paul NIEWENGLOWSKI, Ingénieur au Corps des Mines, grand in-8° (25 × 16) de 11-200 pages, avec 64 figures ; 6 fr. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1907).

Ce précis est en quelque sorte un traité général d'Electricité, destiné à mettre le lecteur rapidement au courant des phénomènes fondamentaux, des théories les plus connues et des découvertes récentes. L'auteur a pu donner à sa rédaction des dimensions restreintes en réduisant chaque théorie à ce qu'elle a d'essentiel, et en supprimant des détails qui font parfois perdre de vue l'enchaînement des idées.

L'Ouvrage est divisé en deux Parties. La première partie fait connaître, indépendamment de toute hypothèse, les lois principales et les expériences qui servent à les établir ; la seconde montre les conséquences qu'on peut en déduire par le calcul. L'auteur a insisté sur les méthodes de mesure, l'homogénéité des formules et les différents systèmes d'unités, si utiles à bien connaître dans les applications pratiques ; il a résumé en quelques pages la plupart des questions dont on s'est occupé particulièrement dans ces dernières années, comme les tubes de CROOKES, les rayons X, les courants alternatifs, l'amélioration des lignes téléphoniques, la décharge oscillante des condensateurs, les courants de TESLA, la théorie de MAXWELL, la théorie électromagnétique de la lumière, les ondulations hertziennes, la télégraphie sans fil et la théorie des électrons.

S'il y a, dans la seconde partie, quelques calculs indispensables pour traiter les questinos avec la rigueur qu'elles comportent, la première partie est d'une lecture facile. Cet ouvrage peut donc servir soit à l'industriel ou à l'ingénieur qui veut préciser ses notions théoriques, soit à l'élève qui a besoin d'apprendre les éléments ; en un mot, à toute personne désireuse de suivre les progrès d'une science toujours si rapidement renouvelée. — X.

Le champignon des maisons, Dr G. H. NIEWENGLOWSKI, une brochure avec figures, 0 fr. 50. Lib. H. DESFORGES, Paris (1906).

Dans cette brochure, l'auteur décrit les véritables désastres causés dans nombre de constructions par le « Merulius lacrymans », ce véritable champignon des maisons, qui, dans certaines conditions s'attaque aux solives, aux parquets et à toutes les boiseries. L'auteur indique, d'après les travaux de M. BEAUVERIE, les propriétés de ce parasite et décrit en détail les précautions à prendre pour préserver les immeubles de ses dégâts. — X.

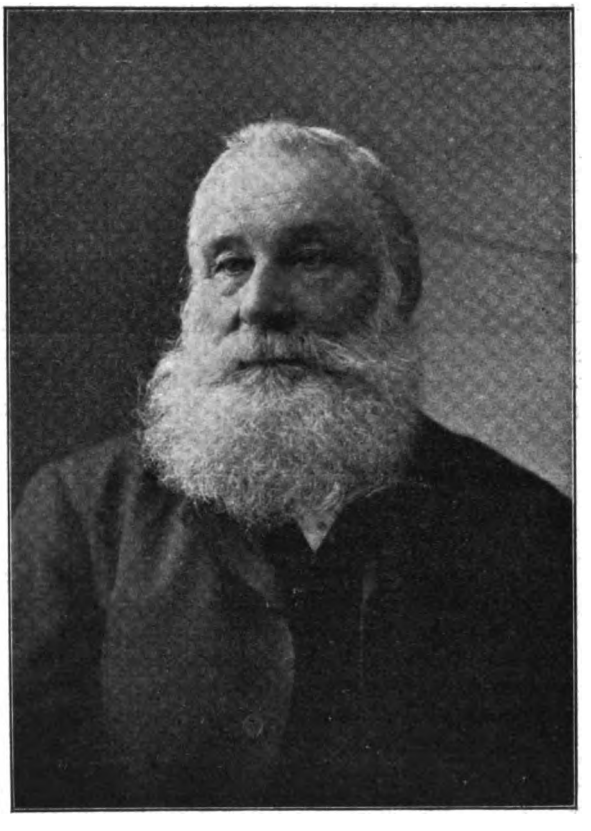
Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

LA
CÉLÉBRATION INTERNATIONALE
du Jubilé de l'industrie des matières colorantes du goudron de houille

Le cinquantième anniversaire de la découverte de la première matière colorante retirée du goudron de houille par Sir W. H. PERKIN, a été fêté les jeudi 26 et vendredi 27 juillet 1906.



W. H. Perkin 1906

Le jeudi matin, une nombreuse et brillante assemblée, composée de dames et de personnalités étrangères, se réunissait dans l'amphithéâtre de l'Institution Royale, à Londres, sous la présidence du professeur R. MELDOLA, F. R. S. Citons, parmi les personnes présentes : Lord KELVIN, M. GUYOT, M. et Mme DESTRÉE, le prof. et Mme KRAEMER, le prof. et Mme LEPSIUS, le prof. MOEHLAU, le prof. G. SCHULTZ, le Dr et Mme F. RASCHIG, le prof. ETARD, le Dr H., Mme et Mlle CARO, le prof. et Mme FRIEDLAENDER, le prof. P. VAN ROMBURGH, le prof. A. BERNTHSEN, le prof. EMIL FISCHER, le prof. C. LIEBERMANN, le Dr C. A. VON MARTIUS, le prof. C. DUISBERG, le prof. DELBRUCK, le Dr A. SCHMIDT, le Dr M. LIEBERT, M. R. BABLICH, M. E. ULLRICH, le prof. A. HALLER, le Dr F. KLINGEMANN, le Dr R. A. DE RIDDER, le Dr W. KALLE, le prof. et Mme H. ERDMANN, le prof. H. RUPE, le Dr EHRHARDT, le prof. ORNDORFF, le Dr A. WEISKOPF, le Dr L. BAEKELAND, le Dr NIEME, le Dr A. CLEMM, Sir. W. ARMSTRONG, Sir W. RAMSAY, Sir H. ROSCOE, Sir R. PULLAR, M. R. J. FRISWELL, M. J. SPILLER, le Dr E. DIVERS et le Dr P. FRANKLAND.

Lecture est donnée des lettres de regret adressées par les savants dont les noms suivent : le prof. AD. VON BAEYER, le Dr H. BŒTTINGER, le prof. BEILSTEIN, le prof. BRUHL, le prof. NOELTING, le prof. LUNGE, le prof. FRANCHIMONT, le prof. A. GAUTIER, M. CH. LAUTH, le prof. O. N. WITT, le prof. W. SPRING, le prof. A. F. HOLLEMAN, le Dr WEINBERG, le Dr EULER, le prof. VAN DER WAALS, M. CH. MOUREU, M. TH. TYRER, M. RIVALS, M. R. C. WOODCOCK, le prof. E. PATERNO, le prof. WALLACH.

Digitized by Google

Puis viennent des télégrammes de félicitation : du Dr H. BOETTINGER, des Farbenfabriken d'Elberfeld ; du prof. BECKMANN, président de la Société chimique de Leipzig ; du prof. PATERNO, président de la Société chimique de Rome ; du prof. TH. CURTIUS, au nom de l'Université d'Heidelberg ; du prof. BEILSTEIN, de Saint-Pétersbourg ; du prof. JŒRGENSEN, au nom de la Société chimique de Copenhague ; du prof. NASINI, au nom de l'Université de Padoue ; du prof. KOERNER, au nom de la Société chimique de Milan ; du prof. O. N. WITT, de Berlin et du prof. LUNGE, de Zurich.

A l'ouverture de la séance, le Président rappelle que l'objet de la réunion est connu de tous les assistants venus du monde entier pour offrir leurs félicitations au créateur de la grande industrie du goudron de houille, Sir WILLIAM PERKIN, auquel il est donné d'assister au couronnement de ses travaux, le jour de leur cinquantième anniversaire, recevant les félicitations et les vœux de toute l'assistance pour la continuation de sa brillante carrière.

Le Président rappelle en outre la haute distinction qui vient d'être accordée à Sir WILLIAM PERKIN par Sa Majesté le roi d'Angleterre.

Le lieu de la réunion a été judicieusement choisi, car c'est dans ce bâtiment que MICHEL FARADAY découvrit le benzène en 1825. Un échantillon datant de cette première période est placé sur la table. Le benzène est actuellement l'une des principales matières premières de la grande industrie des matières colorantes du goudron de houille. La brillante assemblée de visiteurs étrangers qui sont présents témoigne de l'importance de cet anniversaire. Le mouvement qui a pris naissance au printemps à la suite d'une réunion tenue à Mansion House a eu en vue trois objets déterminés : la présentation à Sir W. PERKIN d'un portrait à l'huile de sa personne exécuté par un artiste éminent, qu'il conservera pendant sa vie et qui deviendra propriété nationale à sa mort ; l'exécution d'un buste en marbre de Sir W. PERKIN qui sera placé dans les salles de la Société chimique de Londres ; enfin la création d'un *Fonds de recherches Perkin* pour l'avancement des recherches chimiques, lequel sera administré par la Société chimique de Londres.

Ces trois projets ont été menés à bonne fin. Le prof. MELDOLA découvre le portrait, qui représente Sir W. H. PERKIN debout à côté d'une table sur laquelle on aperçoit quelques appareils chimiques et tenant dans sa main un morceau de soie teinte en mauvéïne. M. MELDOLA exprime le vœu que de nombreuses années s'écoulent encore avant que cette peinture ne devienne la propriété de la nation. Il se tourne ensuite vers le buste, placé à côté du portrait, et qui est d'une très grande ressemblance. Quant au fonds de recherches, le Comité ne peut donner de renseignements définitifs à ce sujet, car toutes les souscriptions de l'étranger n'ont pas encore été versées. Plus de 50.000 francs ont été souscrits en Angleterre.

Le prof. EMIL FISCHER, de Berlin, retrace ensuite en termes élogieux la carrière de Sir W. H. PERKIN et lui offre, au nom de la Société chimique allemande, la Médaille Hofmann comme témoignage de la haute estime des chimistes allemands. Sir W. H. PERKIN, en exprimant ses remerciements, rappelle la part prise par HOFMANN dans la fondation de la Société chimique allemande. Tandis qu'il séjournait en Angleterre, il avait été en rapports étroits avec la Société chimique de Londres, et bientôt après son retour en Allemagne, il travaillait à la création d'une association analogue. Son premier volume de procès-verbaux ne comptait que 288 pages, mais il renfermait des travaux de grande valeur, de GRAEBE et LIEBERMANN sur la synthèse de l'alizarine et le premier mémoire de BAEYER sur la réduction de l'indigo bleu. Sir W. H. PERKIN devint membre de cette Société et en a toujours été fier. Il apprécie tout particulièrement la médaille qui lui a été décernée parce qu'elle porte le nom d'HOFMANN et lui rappelle le grand homme dont il s'est inspiré et dont l'enthousiasme autant que l'énergie ont stimulé sa jeune ambition. Ce n'est d'ailleurs pas la première fois que les chimistes allemands lui ont témoigné leur sympathie : il possède le grade de docteur en philosophie honoraire de Wurzbourg, et récemment le même titre lui a été conféré par l'Université d'Heidelberg à l'occasion du jubilé actuel. Sir W. H. PERKIN demande au prof. FISCHER de transmettre ses remerciements les plus cordiaux à ses collègues.

Digitized by Google

M. le prof. A. HALLER présente ensuite à Sir WILLIAM PERKIN la Médaille Lavoisier et une adresse de la Société chimique de Paris. Il ne revient pas sur le sujet traité par le prof. FISCHER dans son aperçu de la carrière de Sir PERKIN, et ne peut qu'approuver tout ce qui a été dit par ce distingué savant. Puis il lit l'adresse, qui exprime en termes laudatifs l'admiration des chimistes français pour la grande œuvre accomplie par le héros de la cérémonie. Sir W. H. PERKIN est reconnaissant de voir son nom associé à celui de LAVOISIER, grâce auquel de si grands progrès ont été réalisés en chimie. Il rappelle que les teinturiers français ont été des premiers à adopter la mauvéïne et à l'appliquer à la teinture des textiles. De France aussi est venue la première marque de reconnaissance offerte à Sir WILLIAM PERKIN, pour ses services rendus à la science : en 1859, trois ans seulement après la découverte de la mauvéïne, une médaille d'argent et plus tard une médaille d'or furent offertes au célèbre inventeur qui se souvient aujourd'hui encore de cet encouragement. Il rappelle aussi la façon généreuse dont il a été traité par les industriels français qui ont exploité ses procédés.

Le Dr LEO BAEKELAND, en présentant une adresse de la part des chimistes américains, signale qu'un Comité a été formé dans le but de fonder une Bibliothèque Perkin en commémoration de ce jubilé.

Une adresse de félicitations, signée par les chimistes scientifiques et techniques d'Autriche, est présentée par le Dr PAUL FRIEDLAENDER, et une analogue de Hollande par le prof. P. VAN ROMBURGH.

Le prof. HANS RUPE est chargé d'une adresse par les chimistes suisses. L'industrie chimique florissante de la Suisse doit son existence aux découvertes qu'on est en train de célébrer. Dans cette contrée, la fabrication des couleurs du goudron de houille a rapidement pris racine et a acquis une grande importance. Sir W. H. PERKIN exprime son intérêt et ses remerciements.

Le prof. CARL DUISBERG annonce qu'il est venu avec son collègue, le prof. MAX DELBRUCK, pour exprimer, au nom de l'Union des Chimistes allemands, la reconaissance que les ouvriers de la grande industrie chimique allemande éprouvent pour l'homme qui a fondé leur industrie. M. DUISBERG a apporté un exemplaire d'une conférence du prof. AD. VON BAEYER, sur les matières colorantes de l'aniline pour l'offrir à Sir W. H. PERKIN ; il y est dit que la connaissance des propriétés basiques de l'atome de carbone est semblable à un flambeau éclairant la voie de ceux qui veulent explorer la structure interne de la molécule et que l'homme qui alluma ce flambeau est Sir W. H. PERKIN. En la personne de leurs deux représentants, les 3.500 membres de l'Union des Chimistes allemands présents en pensée, acclament le nom de PERKIN comme celui de leur bienfaiteur.

Le prof. A. HALLER offre une médaille et une adresse de la Société industrielle de Mulhouse, et Sir W. H. PERKIN rappelle la distinction qui lui a déjà été conférée par le même corps.

Le Dr H. CARO, parlant au nom de la Société allemande des fabricants de produits chimiques, dit que des milliers de personnes sont engagées en Allemagne dans la préparation des produits dérivés du goudron de houille et que toutes connaissent et honorent le nom de PERKIN. Le génie anglais, pratique et inventif, a créé une nouvelle ère de progrès scientifique et industriel. Il ne peut mieux exprimer la grandeur de la découverte que l'on commémore aujourd'hui qu'en employant les propres mots de Sir W. H. PERKIN : « La première couleur d'aniline a été véritablement une pionnière. » Sir W. H. PERKIN exprime le plaisir qu'il éprouve en se retrouvant avec le Dr CARO, car personne ne connaît mieux que lui l'histoire des débuts de cette industrie.

Une adresse de la Société chimique de Munich est présentée par le Dr G. KRAEMER et le Dr G. SCHULTZ ; ce dernier est aussi chargé de remettre à Sir W. H. PERKIN le diplôme de Docteur honoraire en Science technique que lui confère l'Ecole Technique supérieure de Munich.

Lord KELVIN remet à Sir W. H. PERKIN une adresse de la Société Royale de Londres, louant à la fois ses premiers et ses plus récents travaux et rappelant que d'autres membres de sa famille sont bien connus du milieu scientifique.

Digitized by Google

Sir W. H. PERKIN, en remerciant, rappelle qu'il fait partie de la Société Royale depuis l'âge de 28 ans et qu'elle lui a déjà décerné une de ses médailles.

Le prof. MELDOLA, en apportant l'adresse de Société chimique de Londres, rappelle les longs rapports de Sir W. H. PERKIN avec cette Société. Il est l'un de ses membres les plus anciens; il en fut le secrétaire de 1869 à 1883 et le président de 1883 à 1885. A côté de ces grands services, il a fourni plusieurs mémoires importants aux *Proceedings*. Il est impossible de surfaire l'importance de la découverte dont on célèbre le jubilé; l'évidence de sa valeur est écrasante. Non seulement les couleurs du goudron de houille, mais une longue série de produits synthétiques ont surgi de cette découverte. Tous honorent Sir W. H. PERKIN pour sa rectitude, son courage, son esprit entreprenant et son dévouement aux recherches. Ce doit être pour lui une source de satisfaction de savoir que sa dernière œuvre est estimée presque autant que sa première. Les chimistes scientifiques anglais ont contracté envers lui une lourde obligation pour l'honneur qu'il a fait retomber sur leur corporation tout entière. Sir W. H. PERKIN répond que son association avec la Société a toujours été une source de plaisir pour lui. Le projet de placer son buste dans les salles de la Société est un honneur qui le touche profondément. Il est remarquable de voir combien l'utilité de la Société a augmenté et combien aussi le nombre de ses membres s'est accru, jusqu'à atteindre actuellement 2.700.

Le Dr E. DIVERS, ancien président de la Société de l'Industrie chimique, en l'absence du Dr E. CAREY, président actuel, présente une adresse de ce corps savant. Il est d'autant plus heureux de le faire que lui et Sir W. H. PERKIN ont fréquenté ensemble, dans leur jeune âge, l'Ecole de la Cité de Londres, à l'époque où M. THOMAS HALL etait professeur. M. HALL, qui était lui-même un élève d'HOFMANN, suivit aussi le cours de ce grand pédagogue. Depuis lors, les deux jeunes gens ne se rencontrèrent que de longues années plus tard ; mais ce souvenir d'antan a une grande importance pour l'orateur à l'heure actuelle. Sir W. H. PERKIN remercie son ancien condisciple et ami de son adresse autant que de son charmant souvenir.

Une adresse de l'Institut de Chimie est présentée par le prof. P. FRANKLAND, et une autre, en termes très éloquents, par Sir THOMAS WARDLE au nom de la Société des teinturiers et coloristes. D'autres adresses ont été également envoyées par l'Université de Leeds et par l'Institut des ingénieurs gaziers.

Le prof. A. BERNTHSEN, dans une courte improvisation, rappelle que beaucoup des préparations courantes de l'industrie chimique sont dues au travail patient et difficile accompli par Sir W. H. PERKIN, le type idéal de l'homme de science pratique. Le Dr C. LIEBERMANN parle en termes analogues.

Sir W. H. PERKIN s'avance alors sur l'estrade et est l'objet d'une ovation enthousiaste. Il rappelle que, jeune étudiant, il y a 54 ans, il a suivi quelques-unes des conférences de FARADAY dans cette même Institution, le samedi après-midi. Encouragé par son maître, M. T. HALL, auquel il doit tant, il avait sollicité de FARADAY une carte d'entrée, qu'il reçut. Quatre années plus tard, il donnait lui-même à cet endroit une conférence sur les couleurs d'aniline nouvellement découvertes, mais il ne pensait pas alors qu'il assisterait un jour à une aussi brillante réunion donnée en son honneur. Sa part dans ce qui a été réalisé est, en effet, bien faible. Un grand nombre de chimistes se sont mis à l'œuvre depuis, et les résultats obtenus ont été considérables. Au commencement de l'année, il ignorait que ce jubilé dût avoir lieu, mais il l'apprécie et peut-être plus encore son caractère international. Il rappelle avec émotion le soutien qu'il a trouvé en son père et son frère aujourd'hui disparus, et sans lesquels il n'aurait jamais été capable d'entreprendre une fabrication industrielle. Il constate avec joie que cette industrie procure maintenant un emploi à beaucoup de travailleurs et dans de si favorables conditions, car, le but de toute œuvre doit être d'en faire bénéficier l'humanité.

Digitized by Google

LE DINER

Un dîner de cérémonie a été offert à Sir W. H. PERKIN dans les salons de l'Hôtel Metropole, à Londres, le jeudi soir, 26 juillet. Le prof. R. MELDOLA (président de la Société chimique de Londres) présidait; il avait à ses côtés l'hôte de la soirée et le Prince W. ZU STOLBERG-WERNIGERODE (représentant l'Ambassade allemande), puis Lord ALVERSTONE (ministre de la Justice), M. R. B. HALDANE (secrétaire d'état à la Guerre), le Comte DE HALSBURY, F. R. S., le prof. H. E. ARMSTRONG, F. R. S., le Dr L. BAEKELAND (délégué américain), M. JUSTICE BUCKLEY, le prof. A. BERNTHSEN, Sir W. BROADBENT, le prof. A. H. CHURCH, F. R. S., le Dr H. CARO, Sir J. DEWAR, le prof. C. DUISBERG, le prof. EM. FISCHER (président de la Société chimique allemande), le prof. P. FRIEDLAENDER, le prof. P. F. FRANKLAND (président de l'Institut de Chimie), le prof. A. G. GREEN, le prof. A. HALLER (membre de l'Institut de France), Lord KELVIN, Sir N. LOCKYER, F. R. S., M. S. G. LUTWYCHE (Maître de la Compagnie des tanneurs), le prof. J. LARMOR (secrétaire de la Société Royale de Londres), Lord Justice FLETCHER, MOULTON, le prof. R. MOEHLAU, le prof. W. ODLING, F. R. S., Sir R. PULLAR, Sir W. RAMSAY, Sir H. E. ROSCOE, le prof. P. VAN ROMBURGH (délégué hollandais), Lord RAYLEIGH (président de la Société Royale de Londres), Sir A. RUCKER (principal de l'Université de Londres), le prof. H. RUPE (délégué suisse), M. A. G. SALAMON (vice-président de la Société anglaise de l'Industrie chimique), le prof. W. A. TILDEN et Sir T. WARDLE (président de la Société des teinturiers et coloristes).

Plus d'une centaine d'autres savants anglais et étrangers assistaient, en outre, au dîner.

Des télégrammes d'excuse et de félicitations, lus par le Président et Sir W. RAMSAY, avaient été envoyés par : Lord AVEBURY, M. WHITELAW REID, M. A. J. BALFOUR, le Duc DE NORTHUMBERLAND, M. CAMBON, le Comte METTERNICH, Sir LAUDER BRUNTON, M. O. WALLACH, les Sociétés chimiques de Milan, Rome et Turin, le comité PERKIN américain (signé CHANDLER et SCHWEITZER), le prof. KNOEVENAGEL, l'Union des chimistes autrichiens de Vienne.

Après le toast au Roi, porté par le Président, Lord HALSBURY propose la santé des « chefs des nations étrangères ». La science de la Chimie appartient au monde entier, et les différents peuples et leurs conducteurs commencent à trouver qu'il est préférable de s'occuper de ses propres affaires que de considérer celles des autres. En étudiant les secrets de la Nature, ils donnent des résultats dont le monde entier bénéficie. L'orateur est heureux de parler au nom des chercheurs silencieux dont le travail a changé la face de la Nature.

M. R. B. HALDANE se lève pour proposer la santé de « l'hôte de la soirée ». Il rappelle la correspondance entre RENAN et STRAUSS pendant la guerre de 1870 et remarque que la science est plus large que la nationalité. Tous les assistants se sont réunis comme cosmopolites et comme frères dans la science. L'assemblée n'est ni anglaise, ni allemande, ni française, ni américaine; tous sont unis dans un même sentiment pour honorer un homme. Tous sont fiers des grands hommes des autres nations dont l'œuvre a rendu service au monde entier. L'orateur a quelquefois pensé que les visiteurs qui viennent de contrées où l'organisation scientifique est beaucoup plus développée et où les Gouvernements attachent beaucoup plus d'intérêt aux affaires scientifiques et commerciales, doivent avoir été frappés de la façon différente dont ces matières sont considérées — ou négligées — en Angleterre. Cependant, nous faisons ce qui est nécessaire, mais nous le faisons à notre manière : nous pouvons piétiner, mais nous avançons, quoique nous piétinions. Ce que nous achevons est dû au génie pratique de notre peuple. Nous sommes rassemblés pour rendre honneur à Sir W. H. PERKIN de la grande œuvre qu'il a accomplie pour l'humanité comme pionnier dans la connaissance des secrets des hydrocarbures et des produits du goudron de houille. Au commencement de ses travaux, il fut associé à cet homme brillant qui s'appela le prof. HOFMANN. Peut-être, si le Prince Consort avait vécu, HOFMANN serait-il

Digitized by Google

resté en Angleterre, le centre de l'industrie n'aurait pas traversé la Mer du Nord et les millions de bénéfices gagnés par lui auraient-ils été pour nous. Quoi qu'il en soit, c'est un fait que le cerveau qui conçut et le talent qui donna naissance à la nouvelle industrie appartenaient à un Anglais, l'homme qui est notre hôte honoré ce soir. Les Anglais n'avaient alors peut-être pas le génie de l'organisation ; ils détestaient les idées abstraites et ils décourageaient plutôt qu'ils n'aidaient les inventeurs. Maintenant ils encouragent le développement de l'individualité, et l'individualité arrive toujours à se frayer son chemin jusqu'au premier rang. On en trouve assez de preuves parmi les hommes que je vois autour de moi. Et quand l'individualité et l'esprit pratique se rencontrent, ils sont honorés et respectés, comme c'est le cas pour Sir W. H. PERKIN. Quand nous voyons le grand développement de cette industrie en Allemagne et ailleurs, nous pouvons nous sentir fiers qu'elle ait été créée par un Anglais. Nous sommes dans une assemblée non de clans, mais de nations, que réunit un lien commun de science, comme autrefois les étudiants étaient reliés par la langue latine, et nous sommes unis, non par un sentiment insulaire de possession, mais pour rendre témoignage aux services de quelqu'un qui a rendu plus riche par sa présence le monde dans lequel il a toujours vécu et travaillé.

Sir W. H. PERKIN remercie chaleureusement M. HALDANE. Le développement de l'industrie des couleurs artificielles a été très différent de celui des industries plus anciennes. Celles-ci se sont développées lentement et les méthodes ont été perfectionnées pendant des générations ; mais celle-là fut entièrement nouvelle et dût être édifiée depuis le commencement. Elle a été le résultat de la recherche et de l'étude, le fruit de l'union de la science et de l'industrie. L'orateur se rappelle le temps où la science et l'industrie étaient regardées comme des choses à part et où l'on estimait contraire à la dignité d'un chimiste de devenir un fabricant. Il a toujours désiré continuer ses travaux de recherche et il est reconnaissant d'avoir eu la possibilité de le faire. A une certaine époque, on a avancé qu'il avait eu tort en distrayant l'attention de la Chimie pure pour la reporter sur la Chimie appliquée. Mais bientôt on est revenu à une notion plus juste. La Chimie industrielle s'est montrée très profitable à la recherche, et la recherche a conduit à maintes découvertes et améliorations pratiques. Il existe actuellement, suivant la liste préparée par le prof. SCHULTZ, environ 700 couleurs d'aniline, de toutes les nuances et teintes imaginables. Elles sont préparées à très bon marché et à l'état très pur. L'orateur retrace l'histoire de la synthèse de l'alizarine et de l'indigo et du remplacement des produits naturels par les produits artificiels. Il fait ressortir l'importance des travaux de recherche, qui, poursuivis avec persévérance, provoquent l'avancement des branches les plus élevées de nos connaissances. Il a plaidé cette cause avec persistance pendant toute sa carrière ; il espère n'avoir jamais offensé personne, mais il ne peut regretter d'avoir appuyé sur son importance. Il est heureux qu'on soit à la veille d'établir un fonds de recherche en relation avec la Société chimique de Londres, et fier qu'il soit associé à son nom ; on ne pourra rien faire de mieux pour sa mémoire.

Sir HENRY ROSCOE propose le toast aux visiteurs. Ils sont venus de loin et de près, et les chimistes anglais remercient chaleureusement leurs collègues étrangers de s'être joints à eux pour cette commémoration. Il allie à son toast les noms d'EMIL FISCHER, de Berlin, d'ALBIN HALLER, de Paris, et de Lord ALVERSTONE.

M. EMIL FISCHER, parlant en allemand, exprime sa joie de se trouver en pareille réunion. Tous sont unis par un sentiment de solidarité que les frontières politiques ne peuvent affecter, car elles ne concernent que la domination de la pensée de l'homme sur la matière. Aussi nous avons bien fait de nous ménager l'occasion de nous rencontrer pour cet heureux événement. Les opérations de la science ne tendent pas toujours à assurer l'unité, surtout lorsqu'elles ont pour but la production des puissants explosifs, ou quand elles essaient de subdiviser l'atome ou d'extraire des gaz de l'air. A ces recherches sont attachés les noms de Sir W. RAMSAY, Sir W. CROOKES et Sir J. DEWAR. Mais la science fait l'unité quand elle conduit à des découvertes qui seront au service du monde tout entier, et c'est à une découverte de ce genre qu'ont abouti les travaux de la famille

Digitized by Google

PERKIN. L'orateur espère que les sentiments d'amitié et d'harmonie engendrés par ce jubilé dureront longtemps; il est heureux qu'une pareille opportunité se soit présentée. Il remercie vivement, en son nom et au nom de ses collègues, pour la cordiale hospitalité que l'Angleterre leur a offerte.

M. A. HALLER, parlant en français, dit que les assistants ont été invités, sans tenir compte des nationalités, à exprimer leur vénération pour le savant qui a fondé une branche de recherche et de travail pratique si fructueuse et à le féliciter de sa carrière si pleine de succès. Il rappelle les Français et Allemands illustres qui ont secondé le développement de cette industrie sur le continent ; Sir W. H. PERKIN est leur *doyen* et ils ne peuvent l'honorer trop d'avoir augmenté le bien-être de l'humanité. Il a été fidèle au travail de recherche et sa découverte du mauve n'a pas été seulement la mise au jour d'une nouvelle matière colorante, mais le fondement des grandes industries synthétiques. Il espère que Sir W. H. PERKIN vivra longtemps encore pour illuminer par son exemple et ses travaux les voies de la science et de l'industrie.

Lord ALVERSTONE parle des rapports de son père avec les commencements de l'industrie des colorants du goudron de houille. Les honneurs sont venus tardivement à Sir W. H. PERKIN, mais non trop tard. En ce qui concerne l'état de la science en Grande-Bretagne, les méthodes sont peut-être plus appropriées au caractère national. Dans un sens, l'Etat aide les inventeurs, et cela au moyen de la loi sur les brevets. Nous reconnaissons la propriété d'un inventeur sur son invention et nous n'avons pas de jalousie scientifique. Nous sommes heureux d'attribuer aux étrangers le crédit de l'œuvre magnifique qu'ils ont accomplie. L'orateur termine en appréciant la faveur qui lui a été accordée d'être invité à ce jubilé.

Le prof. MELDOLA, en proposant un toast à l'industrie du goudron de houille, dit qu'il n'a pas le temps de rendre pleine justice à l'importance du sujet. En réalité, il n'est guère nécessaire de boire à la santé de l'industrie, car elle apparaît comme extrêmement bien portante dans toutes ses branches. Il y a cependant quelques points que l'orateur doit considérer, car il existe à leur sujet certains malentendus qu'il espère faire disparaître. L'un d'eux, qui s'est produit à l'origine de l'industrie, est la prévention contre les couleurs d'aniline. Elles ont été regardées comme trop voyantes, impropres et fugitives, et le mot d' « aniline » était employé comme terme de reproche. On en est bien revenu depuis lors, et aujourd'hui presque tous nos vêtements doivent leurs couleurs à l'aniline autrefois dédaignée. Sans elle, nous n'aurions qu'un monde misérablement incolore. L'importance pour la Chimie de la découverte de l'aniline ne peut pas être surestimée, car elle a mis à la disposition des chimistes des quantités considérables de matières qui étaient autrefois rares ou impossibles à obtenir. Une autre remarque, c'est que, sans entrer dans la question controversée des causes, le centre de l'industrie s'est déplacé pour se transporter en Allemagne. Quels que soient les regrets que les Anglais puissent en éprouver, ils doivent reconnaître que l'industrie allemande commande l'admiration du monde civilisé tout entier, et ils doivent féliciter de leurs succès ceux qui furent les grands inspirateurs des chimistes industriels allemands. Nous ne pouvons dire que nous avons été dépouillés de notre industrie, car il n'y a pas de larcin dans une concurrence franche. D'ailleurs, l'industrie n'a pas rétrogradé en Grande-Bretagne. On travaille dans les îles plus de goudron de houille qu'on ne l'a jamais fait auparavant. Mais, tandis que nous avons progressé lentement, les Allemands ont avancé par sauts et par bonds, de sorte que leur production a dépassé la nôtre. La France, également, a été distancée d'une façon analogue. L'orateur divise son toast en trois sections. D'abord, l'industrie du goudron de houille comme source de produits chimiques; il y rattache le nom du Dr C. DUISBERG. Ensuite, l'application des matières colorantes, qui dépend dans une grande mesure de l'habileté chimique; Sir ROBERT PULLAR, qui fut le premier à essayer les couleurs de Sir W. PERKIN, et à l'encourager à continuer dans cette voie, est le représentant de cette grande branche tinctoriale. Enfin, il y a l'emploi biologique des produits du goudron de houille, et il demande à Sir W. BROADBENT de traiter ce sujet. Comme conclusion, le prof. MELDOLA fait remarquer à son auditoire que l'industrie tinctoriale doit beaucoup aux découvertes

Digitized by Google

allemandes et que plusieurs brevets allemands caducs sont aujourd'hui employés avec profit en Angleterre. Les progrès de l'Allemagne n'ont pas été funestes aux industries anglaises, mais les ont, au contraire, développées.

M. C. Duisberg, parlant en allemand, dit qu'en voyant ce matin, à l'Institution Royale, un flacon renfermant une portion du premier échantillon de benzène qui ait été préparé, il le regarda avec des sentiments de vénération. Car, de ce petit commencement est sorti l'ensemble de la grande industrie du goudron de houille dans ses diverses branches : matières colorantes, médicinales, photographiques et autres. Cette industrie est née en Angleterre et a émigré en Allemagne. Si nous en demandons la raison, on nous répondra que c'est un mystère. Mais une plante croît suivant la nature favorable du sol où on la dépose, et une graine du petit arbre planté et maintenant florissant en Angleterre a pris racine en Allemagne. Quelles sont ces conditions plus favorables ? L'orateur considère que la principale cause de ce succès réside dans le caractère du peuple allemand, dans ses dispositions pour les recherches scientifiques et dans sa grande persévérance à poursuivre une recherche pendant plusieurs années, même sans résultats pratiques. Il existe actuellement en Angleterre tant de grandes industries, textiles, métallurgiques, etc., et le pays tient une place si élevée dans les affaires du monde, qu'elle ne doit pas envier aux Allemands leurs succès dans cette branche spéciale, étant donné les avantages qu'elle en retire. Tous ces avantages n'auraient d'ailleurs jamais été connus sans la découverte du mauve, aussi ils honorent son inventeur. L'orateur et tous les Allemands présents s'unissent pour offrir un gage de paix et d'amitié aux members de l'industrie chimique anglaise, auxquels ils souhaitent succès et prospérité.

Sir Robert Pullar, comme teinturier pratique, ayant 60 ans d'expérience, rend témoignage à la merveilleuse différence qui existe entre les anciennes méthodes de teinture et les nouvelles. Il donne quelques réminiscences intéressantes des premiers jours de l'application des couleurs du goudron de houille. Les résultats en ce qui concerne l'industrie tinctoriale sont surprenants, mais dans d'autres voies ils ne le sont pas moins. Toute la question des sous-produits s'est élevée, et actuellement chaque fabricant essaie de tirer profit de ses déchets au lieu de les jeter. Les progrès énormes qui ont été accomplis confirment la parole de Faraday : « Sans l'expérience, je ne suis rien. Cherchez toujours, car qui sait ce qui est possible ? » Presque tous sont redevables à l'Allemagne, et il semble que pour les colorants on doive attendre beaucoup de cette nation pendant longtemps encore.

Sir W. Broadbent parle des médicaments importants actuellement dérivés du goudron de houille et de la valeur de l'étude chimique en rapport avec l'action physiologique et les opérations vitales, qui sont toutes, en dernier ressort, des opérations chimiques.

Le 27 juillet, une garden-party, sur l'invitation de Sir William et de Mme Perkin, se tenait dans leur propriété, « The Chestnuts », à Sudbury. Un grand nombre d'invités visitèrent, au commencement de l'après-midi, les Usines de couleurs d'aniline de Greenford Green, où la mauvéïne fut fabriquée pour la première fois en 1857. Le Jubilé se termina le vendredi soir par une soirée à la Halle aux Cuirs.

Digitized by Google

REVUE ANNUELLE DE PHARMACIE

PAR LE Dr AD. GILLOT
Licencié ès sciences.

1° MÉDICAMENTS INORGANIQUES.

L'étude des corps radioactifs continue à préoccuper les savants qui se sont spécialisés dans ces recherches, tant au point de vue chimique qu'au point de vue thérapeutique.

Néanmoins il subsiste encore bien des points douteux et obscurs, aussi bien au sujet de l'identité et de l'individualité de ces corps qu'au sujet de leurs propriétés radioactives et médicales et de leurs produits de décomposition.

Ainsi, M. HAHN avait isolé dans la thorianite de petites quantités d'une substance radioactive qu'il avait appelée *radiothorium* et qu'il avait supposée un produit de décomposition du thorium. Pour éclaircir cette question, MM. DADOURIAN, B. BOLTWOOD, H. N. Mc COY et W. H. ROSS (*Am. J. of science*, [4], *21*, 427, 415 et 433) ont cherché les relations existant entre l'activité des minéraux et des composés de *Thorium* et leur teneur en Thorium. De l'étude de la thorianite, de la thorite, de la monazite et de différentes combinaisons de Thorium, il résulte que l'activité est la même pour les minéraux et inférieure de moitié pour les composés obtenus par traitement spécial de ces minéraux, ce qui s'explique facilement si on suppose que dans les minéraux le Thorium se trouve en équilibre radioactif avec le Radiothorium et que, dans la préparation des sels de Thorium, une partie du Radiothorium a été éliminée. De son côté, Mme CURIE (*C. r.*, *142*, 273) a trouvé que la diminution de l'activité du *Polonium* est de moitié après 140 j. et répond à la formule $I = I_0 e^{-at}$ dont elle a déterminé la constante $a = 0{,}00495$, qui est caractéristique du Polonium. La valeur de cette constante serait une preuve certaine que le corps étudié par M. MARCKWALD, sous le nom de *Radiotellure*, est identique au Polonium, dont la dénomination doit être maintenue en raison de son antériorité sur le Radiotellure.

En collaboration avec M. A. LABORDE, Mme CURIE (*C. r.*, *142*, 1462) a étudié la *radioactivité* des eaux de nombreuses sources minérales françaises et étrangères.

Dans le même ordre de recherches, M. F. DIENERT (*C. r.*, *142*, 883) a mesuré la radioactivité des sources qui alimentent Paris en eau potable et il a trouvé que ces sources sont plus ou moins actives et que la Dhuis est la plus radioactive.

Un autre moyen de mesurer cette radioactivité des sources minérales, est le procédé indirect par lequel on évalue la quantité de gaz rares renfermée dans l'atmosphère de ces sources et dans l'eau des sources elles-mêmes.

C'est ainsi que M. Ch. MOUREU (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 337) recherche les *gaz rares* dans l'eau des sources thermales et en obtient la détermination globale au moyen d'un appareil spécial. Il conclut à la présence de l'argon et de l'hélium dans un grand nombre de sources françaises et étrangères (*C. r.*, *142*, 1155). En collaboration avec M. BIQUARD (*C. r.*, *143*, 180), il a pu mettre en évidence le néon dans quelques-unes de ces sources. De même aussi M. P. EWERS (*Phys. Z.*, *7*, 224) a rencontré l'argon et l'hélium dans les gaz des sources chaudes de Gastein. Ces constatations sont importantes, parce qu'elles sont en relation étroite avec la radioactivité de ces eaux.

Dans le même ordre d'idées, nous signalerons les travaux de M. A. GAUTIER (*C. r.*, *142*, 1465 et 143, 7) relatifs à la genèse des eaux thermales sulfureuses. Par l'action de la vapeur d'eau sur les sulfures au rouge et l'action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes, il explique la production des métaux à l'état natif et des eaux sulfureuses, et par le dégagement de vapeur des roches granitiques à haute température, il rend compte de la plupart des phénomènes volcaniques.

MM. GUNTZ et H. BASSET jun., (*Bl.*, *35*, 404) ont pu préparer facilement l'argon en traitant l'azote retiré de l'air atmosphérique et desséché complètement

Digitized by Google

par le calcium, à la température de 1.000°, dans un tube de fer. L'azote est absorbé en totalité au bout de 2-3 h. et il reste de l'argon pur que l'on recueille.

M. P. LEBEAU (*C. r.*, *1905*, *141*, 1018) a préparé au moyen d'un dispositif spécial du *fluorure* de brôme (BrF^3), par combinaison directe des deux éléments vers 0° et en a étudié les propriétés; il a, en outre, montré qu'en présence de l'eau le fluor oxyde le chlore et le transforme en acide hypochloreux (*C. r.*, *143*, 425).

M. P. GRÉLOT (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 154) a trouvé qu'en présence de solutions de saccharose, de glucose, de lactose et de gomme arabique, l'*iode* au bout d'un certain temps est passé à l'état dissimulé, c.-à-d. n'est plus décelable par son réactif ordinaire, l'empois d'amidon; il se serait formé une combinaison peu stable où l'iode est facilement déplacé par CO^2.

Pour préparer rapidement des solutions d'*acide iodhydrique*, M. F. BODROUX (*C. r.*, *142*, 279) opère de la façon suivante. On prend un certain poids d'iode que l'on divise en deux parties égales. La 1re partie, traitée en présence de l'eau par le bioxyde de Ba, est transformée en BaI^2. La 2e partie d'I ayant été dissoute dans le liquide obtenu, on fait passer dans celui-ci un courant de SO^2 jusqu'à décoloration. Il se forme de l'acide iodhydrique et du sulfate de Ba facile à éliminer.

Pour préparer l'iodure de *phosphore* (PI^2) M. H. W. DOUGHTY (*Am. Soc.*, *1905*, *27*, 1444) chauffe à feu nu, dans un flacon, un mélange de 50 gr. d'I et 4 gr. de P rouge, jusqu'à ce que le tout soit complètement fondu et, après avoir laissé refroidir à 60° environ, il ajoute par petits fragments 2 gr. 50 de P jaune, et la masse se solidifie à la fin de la réaction.

M. ED. DESCHIENS (*Th. Pharm.* (Paris), 1906) a étudié les produits d'oxydation lente du *Phosphore* à l'air humide, dont le principal est l'acide hypophosphorique, et un certain nombre d'hypophosphates nouveaux.

MM. A. STOCK et W. SIEBERT (*B.*, *1905*, *38*, 3837) ont montré qu'il existe trois sortes d'*Antimoine*, l'antimoine noir, l'antimoine jaune et l'antimoine gris. Le 1er s'obtient soit par refroidissement rapide des vapeurs de Sb ordinaire, au moyen d'un appareil spécial, soit par oxydation de l'hydrogène antimonié avec l'Oxygène à — 40°, ou enfin en chauffant le Sb jaune au-dessus de — 90°; la variété jaune se prépare en petite quantité, en faisant passer un courant d'Oxygène faiblement ozonisé sur SbH^3 liquide à — 90°: c'est la forme la plus instable. L'antimoine explosif de COHEN est identique avec l'antimoine noir des auteurs.

M. A. ATTERBERG (*Z. anorg. Ch.*, 367) a préparé les mono di- et *pentaborates* alcalins.

M. OUVRARD (*C. r.*, *1905*, *141*, 1022) a obtenu le bromoborate de calcium en fondant, à l'abri de l'air et de la vapeur d'eau, un mélange d'anhydride borique et de bromure de Ca desséché et en reprenant par l'eau froide on obtient le sel cristallisé; il a obtenu (*C. r.*, *142*, 281) d'une manière analogue les chloroborates de baryum et de strontium.

Nous n'oublierons pas de mentionner les nombreuses applications médicales du *perborate de sodium*, qui, comme succédané de l'eau oxygénée, de l'acide borique et du borax, doit être mis en bonne place dans l'arsenal thérapeutique en raison des nombreux services qu'il peut rendre en chirurgie générale, en médecine et dans la chirurgie dentaire, la dermatologie et l'hygiène domestique. Nous citerons à ce sujet la thèse de médecine de CH. G. RÉNON (Paris, 1906) et l'observation du Dr GILLOT (*R. G. C.*, *9*, 341) relative au traitement du *Pityriasis versicolor*. par le perborate.

M. G. F. JAUBERT (*C. r.*, *142*, 788) a réalisé la fabrication industrielle de l'hydrure de *calcium* en deux phases: 1° fabrication du Ca métallique par l'électrolyse du $CaCl^2$ fondu; 2° fabrication de l'hydrure en chauffant le Ca métallique dans des cornues à haute température dans un courant de H gazeux. Ce composé peut fournir 1.143 litres d'H par kg. et est destiné à rendre de grands services en aéronautique.

Pour préparer le *strontium*, MM. GUNTZ et RŒDERER (*C. r.*, *142*, 400) ont recours à l'hydrure de Sr exempt de Hg, obtenu par l'action de l'hydrogène à refus sur l'amalgame de Sr. Dans le vide à Hg vers 1.000° ce composé se dis-

Digitized by Google

socie, et l'on peut condenser facilement dans un tube en acier refroidi, la vapeur du Strontium.

M. V. Komar (*Ch. Ztg.*, *30*, 15) a remarqué qu'en faisant évaporer une solution de *sulfate ferrique*, il s'est formé un ppté blanc de formule $FeH(SO^4)^2$, $4H^2O$, qui, à 90-100°, se décompose en Fe^2O^3,H^2O et H^2SO^4, propriété (*Ibid.*, *30*, 31) qui a été utilisée pour séparer le fer du zinc dont le sulfate ne se décompose que vers 700°.

M. G. Siboni (*Bol. Chim. Farm.*, *45*, 5) a préparé par double décomposition les phosphates mono-, bi- et *triferrique* et aussi les sels doubles solubles obtenus en faisant agir le citrate de fer sur les phosphates alcalins.

D'après M. W. Duncan (*Pharm. J.*, *1905* [4] . *21*, 861) l'incompatibilité du perchlorure de *fer* avec les substances oxydables est supprimée par l'addition de certains sels organiques alcalins, en particulier par le citrate de potassium. En effet, en ajoutant à une solution de perchlorure de fer une solution de citrate de K et de l'iodure de K, il en résulte un liquide jaune vert ne renfermant pas d'iode libre et pouvant se conserver quelques mois. Ce liquide donne à peine la réaction du fer avec le ferrocyanure de K, ce qui indique qu'il se serait formé un composé complexe de fer et de KCl.

Pour obtenir les peroxydes de *zinc* et de *magnésium* (*D. R. P.*, *171.372*), on traite les oxydes de ces métaux par l'eau oxygénée et on laisse en contact 2 j. en ayant soin de réfrigérer. MM. L. Vanino et F. Hartl (*J. pr.*. N. F. *74*, 142) ont indiqué une méthode générale de préparation des sels de *bismuth* consistant à traiter des quantités équimoléculaires de nitrate de Bi en solution mannitique par la solution du sel alcalin qu'on veut obtenir. C'est ainsi qu'ont été préparés le salicylate, le camphorate, le citrate, le borate, etc. En outre (*Arch. Pharm.*, *244*, 216), ils ont étudié quelques sels doubles nouveaux organiques obtenus avec le chlorure de Bi et quelques bases organiques, telles que la méthylamine, la rhennatine, la quinophénine, la pipérazine. D'autres sels doubles inorganiques ont été préparés par MM. J. Aloy et P. Frébault (*Bl.*, [3], *35*, 396). Ce sont des combinaisons de chlorure et de bromure de Bi avec les chlorures et les bromures alcalins, en fixant directement par voie sèche, les vapeurs des halogénures de Bi sur les halogénures alcalins et les composés complexes d'acide bismuthique.

D'une manière générale, pour obtenir les métaux à l'*état colloïdal*, d'après Stedberg (*B.*, *1905*, *38*, 3616) le métal est suspendu sous forme de feuille dans un liquide avec Fe et Al comme électrodes et une différence de potentiel de 110 v. Le métal est pulvérisé sous l'action des étincelles. C'est ainsi qu'on prépare l'étain, l'or, l'argent et le plomb à l'état colloïdal.

De même que pour le mercure et l'argent, MM. C. Paal et W. Lenze (*B.*, *39*, 1545-1550) obtiennent le *cuivre* en solution colloïdale par précipitation d'une solution d'un sel de Cu avec une solution de protalbinate ou de lysalbinate alcalin. Le lysalbinate de Cu est soluble dans une lessive de KOH ou NaOH en un liquide bleu violet colloïdal. En ajoutant à cette solution colloïdale des acides dilués, il se précipite l'oxyhydrosol de Cu, qui se redissout dans un excès d'alcali.

Depuis longtemps on a constaté l'incompatibilité du *calomel* et du chlorure de sodium, mais sans parler toutefois de l'influence des concentrations des solutions du NaCl. C'est pourquoi MM. R. Vive et Th. Budde (*Pharm. Ztg.*, *1905*, *50*, 432) voulant combler cette lacune, ont trouvé que des solutions de NaCl de 1/2 à 1 gr. % n'ont aucune action sur le calomel, même en présence des matières organiques, tandis que la décomposition, c.-à-d. la transformation en sublimé, croît avec la température et la concentration des solutions.

M. A. Duboin (*C. r.* *1905*, *141*, 1015 et *1906*, *142*, 338, 395, 887) en opérant à chaud une dissolution saturée d'*iodure de mercure* et d'iodure de lithium, a obtenu par refroidissement des cristaux d'iodomercurate de Li. Par le même procédé, il a pu produire les composés analogues de Na, Ba, Ca, Mg et Mn.

D'après M. K. Holdermann (*Arch. Pharm.*, *1905*, *243*, 600), il n'existerait qu'un oxycyanure de Hg, dont la formule est : $HgO.Hg(CAz)^2$. La meilleure manière de le préparer consiste à chauffer au b.-m. un mélange intime de quantités

Digitized by Google

calculées de cyanure (13,5) et d'oxyde jaune, fraîchement précipité (11,5) et à faire bouillir ensuite le mélange avec de l'eau.

Pour obtenir le ferrocyanure double de Hg et de K, M. G. FERNEKES (*Am. Soc.*, *28*, 87), mélange des solutions de ferrocyanure de K et de bichlorure de Hg, ce qui donne un précipité jaunâtre qui, à la longue, vire au bleu.

M. F. WEIGAND (*Z. angew. Ch.*, *19*, 139) en traitant par l'acide acétique bouillant les composés complexes d'or et de bases alcalino-terreuses formés par précipitation des solutions de chlorure d'*or* avec les oxydes de Ba, Sr, Ca et Mg, obtint des acétates doubles d'or et de chacune de ces bases. Ces sels constituent des produits nouveaux et plus maniables que le chlorure et le bromure d'or et susceptibles d'être employés en thérapeutique.

2° MÉDICAMENTS ORGANIQUES.

MM. N. SCHOORL et L. M. VAN DEN BERG (*Pharm. Weekbl.*, *43*, 2) ont étudié l'action de l'air et de la lumière sur le *bromoforme*, le *chloroforme* et *l'iodoforme*. La lumière seule n'agit pas sur le chloroforme, mais décompose les deux autres.

M. A. TRILLAT (*C. r.*, *142*, 454) signale dans les caramels la présence d'*aldéhyde formique* à l'état gazeux et à l'état polymérisé. La quantité croît avec la température de caramélisation ; elle atteint 2,2 % à 180-200°.

MM. SEYEWETZ et BARDIN (*Bl.*, *1905*, [3], *33*, 1312) en faisant agir sur de l'*éthanol* à 95 % une solution de sulfite de sodium à 15 %, avec réfrigération, ont obtenu comme produit principal de la réaction, l'aldéhyde crotonique, avec un rendement de 15 %.

M. E. LAYRAUD (*Bl.*, [3], *35*, 223) a préparé un certain nombre de cétones valérianiques en appliquant la réaction de Friedel-Crafts aux chlorures de n-valéryle et à quelques carbures benzéniques ; parmi ces cétones nous citerons les n-valérylanisol et n-valérylphénétol.

Une méthode nouvelle de préparation des cétones, consistant à diriger des vapeurs d'un acide monocarbonique sur du carbure de calcium chauffé a été indiquée par M. H. HAEHN (*Arch. Pharm.*, *244*, 234).

M. E. JUNGFLEISCH et M. GODCHOT (*C. r.*, *142*, 515 et 637) ont préparé l'acide *lactique* -l, et le dilactide de cet acide et en ont étudié les propriétés.

Pour préparer des *acides gras monoiodés*, le procédé indiqué par le *Br. 362. 370*, consiste à traiter les acides gras supérieurs non saturés par une solution concentrée d'acide iodhydrique dans l'acide acétique glacial, en ayant soin d'agiter et de chauffer à 50-70°. On traite ensuite l'acide iodé par la potasse à n/50 jusqu'à dissolution complète et on précipite par un chlorure alcalino-terreux pour avoir le sel correspondant. C'est ainsi qu'a été préparée la *saiodine* ou monoiodobéhénate de calcium qui renferme 26 % d'Iode.

M. J. BOUGAULT (*C. r.*, *142*, 585) a préparé un tartrate d'*antimoine* pur de formule $C^4H^3SbO^6$ différent de ceux connus jusqu'ici, en employant comme dissolvant l'acétone au lieu de l'alcool.

Les composés organiques de l'*arsenic* continuent à être l'objet de nombreuses recherches. M. V. AUGER (*C. r.*, *142*, 1151) indique des méthodes nouvelles de préparation de dérivés, tels que l'iodure, le chlorure et l'oxyde de méthylarsine en partant de l'acide méthylarsinique.

De son côté, M. H. HIBBERT (*B.*, *39*, 160) prépare les *arsines* et phosphines trialkylées en faisant réagir les trichlorures d'As et de P sur les composés alkylmagnésiens en solution éthérée.

M. A. ANNONI (*Bol. Chim. Farm.*, *1905*, 485) obtient le *cacodylate de Ba* en triturant parties égales d'hydrate de Ba et d'acide cacodylique et en ajoutant de l'eau de baryte jusqu'à faible alcalinité à la phénolphtaléïne, et en évaporant dans le vide.

Une série d'*éthers pyrophosphoriques* ont été préparés par M. J. CAVALIER (*C. r.*, *142*, 885) en faisant agir le pyrophosphate tétraargentique sur un iodure alcoolique.

Digitized by Google

M. A. ROSENHEIM et W. VOGELSANG (*Z. anorg. Ch.*, *48*, 205) obtinrent le *tartrate de Bismuth* en traitant le nitrotartrate de Bi par une solution chaude d'acide tartrique. Le tartrate double de K et de Bi a été obtenu en traitant le tartrate par 6 molécules de potasse.

Une série de *benzènesulfonates* ont été préparés par M. A. VIAL (*Bl.*, [3], *35*, 159) soit par saturation de l'acide, soit par double décomposition du sel de Ba avec le sulfate correspondant.

Nous n'oublierons pas de citer une étude très intéressante de MM. A. HANTZSCH et S. M. AULD (*B.*, *39*, 1105) sur les anhydrides mercurinitrophénoliques et en particulier de l'anhydride *mercuripicrique*. Ces composés se préparent en chauffant les nitrophénols avec l'oxyde jaune de Hg ou avec l'acétate de Hg.

En faisant bouillir un mélange obtenu en ajoutant peu à peu à une solution d'acide picrique chauffée à 80°, de l'oxyde jaune de Hg récemment précipité, il se forme d'abord du picrate mercurique qui se transforme en anhydride mercuripicrique. La transformation est quantitative au bout de quelques jours, mais il est plus commode de ne faire bouillir que quelques h. et de séparer ensuite les deux sels par refroidissement. L'anhydride moins soluble que le picrate mercurique cristallise le premier. Le Hg, dans ce composé, y est dissimulé à ses réactifs ordinaires.

Pour obtenir du *phénate d'aluminium*, M. A. N. COOK (*Am. Soc.*, *28*, 608) chauffe du phénol dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux et ajoute graduellement de l'Al en ruban.

MM. R. B. EARLE et H. L. JACKSON (*Am. Soc.*, *28*, 104) préparent l'*anhydride salicylique* en traitant par la pyridine à — 10° le chlorure de salicyle, ou mieux les chlorures des acides dichloro- ou dibromosalicyliques dissous dans le chloroforme ou l'acétone. La saponification avec KOH donne naissance à un produit considéré comme l'heptasalicyde.

D'après (*D.R.P. 168.408*) on obtient le *disalicylate* de Na, par double décomposition d'un sel de Bi, du nitrate par exemple, avec le salicylate de Na. Il se produit un mélange de disalicylate et d'acide salicylique qu'on élimine par extraction à froid au moyen des dissolvants indifférents.

L'*éther menthylsalicylique* se forme (d'après *Pharm. Ztg.*, 323) en chauffant au b. d'huile à 140-220°, un mélange de menthol et d'acide salicylique et en faisant passer un courant de gaz inerte (H ou CO^2) pour entraîner l'eau qui se forme, et on sépare ensuite par distillation fractionnée. M. PARRAIN (*Bl.*, [3], *35*, 1098) a retiré des huiles lourdes de créosote de bois, un phénol nouveau, homologue de l'éthylgaïacol, le *propylgaïacol 1.3.4*.

M. OLIVIÉRO (*J. Pharm. Chim.*, [6]) montre que les enzymes secrétés par le *Penicillium glaucum* et l'*Aspergillus niger* réduisent rapidement l'*acide cinnamique* en cinnamènes. D'après M. H. S. WELLCOME (*Engl. Pat.*, *1906*, *7125*) on prépare l'*acide cinnamylsalicylique* en chauffant le chlorure de cinnamyle et l'acide salicylique en quantités équimoléculaires à 100° pendant 3 h. Des éthers méthyl-, éthyl- de cet acide se forment de la même manière.

Par condensation de l'aldéhyde cinnamique avec le succinate de Na en présence de l'anhydride acétique, M. J. BOUGAULT (*C. r.*, *142*, 1539) a obtenu l'*acide cinnaménylparaconique*.

M. P. ECHTERMEYER (*Arch. Pharm.*, *244*, 37) étudie les sels et les différents dérivés de l'*acide quinique*.

Dans le groupe de l'*anthracène*, nous signalerons les travaux de M. GODCHOT (*C. r.*, *141*, 1028, *142*, 1202) qui a préparé et étudié quelques dérivés de l'octohydrure d'anthracène, parmi lesquels l'hexahydroanthrone-oxime et l'octohydroanthramine. Il a obtenu le perhydrure de ce carbure par hydrogénation de l'octohydrure, soit au moyen du phosphore et de l'acide iodhydrique, soit par la méthode de SABATIER et SENDERENS. Il a préparé en outre le tétrahydrure d'anthracène et l'octohydroanthranol.

Les *essences* naturelles et synthétiques continuent à être l'objet de nombreuses recherches, tant industrielles que médicales.

M. L. BRUNEL (*C. r.*, *1905*, *141*, 1245) a obtenu les *carvacromenthol-α* et β, en hydrogénant le carvacrol vers 160° avec le nickel comme catalyte.

Digitized by Google

MM. T. Baker et H. G. Smith (*Pharm. J.*, 1905, [4], *21*, 356) ont étudié la richesse en produits essentiels, de quelques variétés d'Eucalyptus d'Australie.

M. H. Carette (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 58) montre que l'*essence de rue* de *Ruta bracteosa* diffère de celle des *R. graveolens* et *R. montana*, en ce que la première est composée en majeure partie par la méthylheptylcétone tandis que les autres renferment 90 % de méthylnonylcétone et très peu de méthylheptylcétone.

M. J. C. Umney et C. T. Bennett (*Pharm. J.*, *1905*, [4], *21*, 827) ont montré qu'une *huile de cade* vendue dans le midi de la France comme l'huile de cade vraie, n'était que de l'huile de *Juniperus Phœnicœa*. Cette falsification apparente provenait de la confusion des feuilles de *Juniperus oxycedrus* avec celles du *J. Phœnicœa* qui sont très semblables.

Sur la même question, nous signalerons les importantes recherches de M. C. Pépin (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 49 et 248) qui a montré que toutes les huiles de cade des droguistes sont des huiles falsifiées généralement avec des goudrons de pins. Pour découvrir cette falsification, il traite l'extrait à l'éther de pétrole par une solution d'acétate neutre de Cu à 5 %. Après agitation et filtration, la couche éthérée additionnée d'éther ordinaire est vert intense quand l'huile de cade a été falsifiée avec 10 % de goudron de pin, tandis qu'elle est légèrement brun-jaunâtre, si on a affaire à de l'huile de cade authentique. Il étudie en outre les diverses propriétés et les réactions de l'huile de cade vraie qui renferme normalement du furfurol, de la pyrocatéchine et doit donner la réaction caractéristique avec l'acétate de cuivre.

En ce qui concerne les plantes médicinales, la recherche des principes actifs a suscité de nombreux travaux. C'est ainsi qu'une série de communications ont été publiées sur la présence de l'*acide cyanhydrique* à l'état de glucoside, la phaséolunatine, dans certaines variétés de haricots appartenant à l'espèce *phaseolus lunatus* (haricots de Java, de Birmanie, de Madagascar) et employés à l'alimentation du bétail, et même à falsifier les haricots destinés à l'homme. Une des plus importantes publications est due à M. Guignard (*Bl. Sc. pharmacolog.*, *13*, 129, 193, 337, 401) où on trouvera une bibliographie complète de cette question et les recherches personnelles de l'auteur. Les quantités d'acide cyanhydrique trouvées dans les différents lots de haricots examinés varient de 0,10 — 0 gr. 004 %. Un moyen pratique pour reconnaître le principe toxique consiste dans l'emploi d'un papier réactif picrosodé (acide picrique et carbonate de Na) qui donne avec CAzH une coloration rouge intense.

De son côté, M. Kohn-Abrest (*C. r.*, *142*, 586) signalait dans une autre Légumineuse alimentaire, les pois de Java, la présence du glucoside cyanogénétique, dans des proportions de 0,163 — 0,052 gr. %.

Un autre glucoside cyanhydrique, la *prulaurasine*, a été découverte par M. H. Hérissey (*C. r. Soc. biolog.*, *61*, 399) dans les rameaux et les feuilles du *Cotoneaster microphylla*.

Dans le même ordre de recherches, signalons l'important travail de M. J. Vintilesco (*Thèse pharm.* (Paris), 1906) sur les glucosides des lilas, des troènes et des jasmins, dont il a pu isoler deux glucosides nouveaux : la *syringine* et la *jasmiflorine*. Cependant auparavant, MM. Schlagdenhauffen et Reeb (*Union pharm.*, 49) avaient rencontré dans le *Jasminum fruticans*, un glucoside nouveau qu'ils appelèrent *Jasminine* qui pourrait fort bien être un des glucosides rencontrés dans cette plante par l'auteur précédent.

Citons encore les travaux intéressants de M. Em. Daujon (*C. r. Soc. biolog.*, *61*, 405) qui a isolé du *Viburnum Tinus* un glucoside caractérisé par la présence de l'acide valérianique dans ses produits de dédoublement, et ceux de M. O. Remeaud (*C. r. Soc. biolog.*), qui a recherché le saccharose et les glucosides dans quelques plantes de la famille des Renonculacées.

M. Fandre (*Thèse pharm.* (Nancy), 1906) a analysé les différentes parties du *Linaria vulgaris* et y a rencontré des sucres déjà connus et a repris l'étude de l'acide linarique qui, par oxydation, donne un composé nouveau, la *linorodine*.

Pour terminer ce chapitre des glucosides, nous signalerons les travaux de M. J. Brandl (*Arch. exper. Patholog.*, *54*, 245) qui étudie l'extraction de la

Digitized by Google

sapotoxine des graines de l'*Agrostemma Githago* et ses propriétés pharmacodynamiques.

D'après M. H. WEISS (*Arch. Pharm.*, *244*, 221), l'écorce et les graines de l'*Aegiceras majus* renferment de la saponine, les racines en renferment de 0,94-1 %.

D'autre part M. G. BARGER (*Soc.*, *89*, 1210) a isolé de la saponaire officinale un glucoside nouveau, la saponarine.

Dans la manne, M. G. TANRET (*Bl.*, *35*, 816) a isolé un sucre, le *mélézitose*, dédoublable en glucose et en turanose, sucre nouveau isomère du sucre de canne et qui se dédouble en glucose et lévulose.

MM. E. VONGERICHTEN et FR. MULLER (*B.*, *39*, 235) ont retiré des feuilles et de la tige de persil, outre l'apiine, glucoside de la graine, un autre glucoside qui est l'éther méthylique de l'*oxyapiine*, décomposable en apiose, qui par oxydation donne l'acide oxyméthylvinique.

MM. FR. POWER et FR. TUTIN (*Am. Soc.*, *1905*, *27*, 1461) ont extrait de la plante verte de l'*Aethusa cynapium* un carbure $C^{35}H^{72}$, le pentatriacontane, un alcool isomère de la phytostérine, de la mannite, et un alcaloïde qui est vraisemblablement de la coniine.

D'après M. C. BUHRER (*Schweiz. Wochenschrift*, *44*, 343) on stérilise facilement la gomme arabique en la chauffant 1/2 h. à 100°. On peut la stériliser aussi à l'état de mucilage, mais alors elle devient opalescente et moins visqueuse et a l'avantage de se laisser filtrer.

Parmi les alcaloïdes nouveaux et intéressants, nous avons le plaisir de citer l'*hordénine*, extraite par M. LÉGER (*C. r.*, *142*, 108) des germes de l'orge, dits touraillons. Sa formule est $C^{10}H^{15}AzO$ et fond à 117°,8 (corr.). D'après M. CAMUS (*C. r.*, *142*, 110) le sulfate de cette base est peu toxique. Cet auteur a étudié tout au long les propriétés pharmacodynamiques de cet alcaloïde dans les *Arch. intern. de Pharmacodynamie* (*16*, 43).

MM. B. F. HOWARD et F. PERRY (*J. Soc. Chem. Ind.*, *1905*, *24*, 1281) ont préparé au moyen du nitrate de la *cinchonamine* extraite du *Remijia Pardeiana*, le sels halogénés, les sulfates et les salicylates de cette base.

MM. W. R. DUNSTAN et A. E. ANDREWS (*Proc. 1905*, *21*, 233) ont isolé de l'*Aconitrum chasmantum*, un alcalide nouveau, l'*indaconitine* et de l'*A spicutum*, la *bikhaconitine*. Une longue étude sur l'*aconitine* et ses dérivés a été publiée par M. H. SCHULZE (*Arch. Pharm.*, *244*, 136, 165). Des produits de décomposition de l'aconitine par la chaleur à 160-170° en tube scellé, il a pu isoler une base nouvelle, l'*aconiine*.

M. L. SANTI (*Bol. chim. farm.*, *45*, 557) obtient un nouveau sel de *quinine* en mélangeant des solutions éthérées des poids moléculaires de quinine et d'aspirine.

Un corps nouveau cristallisé, la *clavine*, a été trouvé par M. C. WAHLEN (*Arch. exper. Patholog.*, *55*, 131) dans l'ergot de seigle.

M. C. TANRET (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 397) a modifié la formule qu'il avait attribuée à l'*ergotinine* : $C^{35}H^{40}Az^5O^5$.

Un composé analogue à l'ergotinine, la *tuberculinine*, a été extrait par M. G. BAUDRAN (*C. r.*, *134*, 305) des bacilles tuberculeux et est destiné à jouer un certain rôle dans le traitement de la tuberculose.

M. A. ASTRUC (*Bl.*, *35*, 169) a préparé le benzoate et le salicylate de *pipérazine*, par union directe de cette base avec les acides correspondants en solution alcoolique.

Pour transformer l'*éphédrine* en pseudo-éphédrine, M. E. SCHMIDT (*Arch. Pharm.*, *244*, 239) chauffe au b.-m. pendant 12 h. le chlorhydrate de cet alcaloïde avec 10 fois son poids de HCl à 25 %. Cette pseudo-base serait identique avec la base naturelle.

M. P. LEMAIRE (*Rép. de Pharm.*, [3], *18*, 385, 433) étudie les propriétés physico-chimiques de l'*alypine* et de la *novocaïne*.

D'après *D. R. P. 171.174*, l'acide *guanyldiéthylbarbiturique* s'obtient en traitant les éthers diéthylmaloniques et la guanylurée par les alcoolates alcalins.

Digitized by Google

On obtient également (*Br.*, *360.864*) la *dialkylmalonylphénétidine* en faisant agir le chlorure de l'acide dialkylmalonique sur la phénétidine en solution benzénique.

Deux nouvelles méthodes de synthèses des *pyrazolones* ont été trouvées par MM. MOUREU et J. LAZENNEC (*C. r.*, *142*, 1534) soit en faisant réagir l'H sur les amides acétyléniques, soit en faisant agir les hydrazines sur les éthers acryliques-β-oxyalcoylés.

M. SOLLE (*Union pharm.*, 4) a obtenu plusieurs produits d'addition iodés de *pyramidon* en faisant agir sur une solution alcoolique bouillante de pyramidon, une solution alcoolique d'iode, ou d'iode et d'acide iodhydrique.

MM. VAUDIN, DONARD et H. LABBÉ (*Bl. gén. thérapeut.*, *151*, *22*) obtiennent un dérivé iodé de la *maïsine*, albuminoïde de la farine de maïs, en chauffant à l'éb. une solution de maïsine dans l'alcool amylique avec une dissolution d'iode ajoutée par petites portions. Ce composé désigné sous le nom d'iodo-maïsine, renferme 44 % d'iode et est un heureux succédané des iodures alcalins.

D'après M. H. SERGER (*Pharm. Z.*, *51*, 372), la teneur en fer des épinards varie suivant les saisons et avec les terrains de culture. La teneur moyenne de la plante verte est de 0,02 gr. % et de 0,24 % de la plante sèche.

M. BRISSEMORET (*Bl.*, *35*, 316) a préparé la *salicylcaféine* en refroidissant brusquement une dissolution dans l'eau bouillante 10 gr. 50 de caféine et 7 gr. d'acide salicylique. Le sel en dissolution additionné de la quantité théorique d'alcali, donne un salicylate double soluble, non décomposable par l'eau. Il a préparé aussi les combinaisons analogues des acides gallique et protocatéchique.

D'après M. P. WAENTIG (*Apoth. Z.*, 368) une tasse de café provenant de l'infusion de 15 gr. de café brûlé dans 300 gr. d'eau bouillante, renfermerait de 0,06-0,10 gr. de *caféine*, suivant le mode de préparation.

M. E. SCHMIDT (*Apoth. Z.*, 213) a préparé un certain nombre de dérivés de la *théophylline* en faisant agir l'iodure alcoolique sur la théophylline argentique. Ces composés jouissent de propriétés diurétiques.

Pour obtenir le formiate double de *théobromine* et de sodium, on dissout (*D. R. P.*, *172.932*) la théobromine dans la soude, et on précipite par l'alcool la théobromine sodée; celle-ci dissoute dans l'eau est additionnée d'une solution concentrée de formiate de sodium et on évapore le mélange à siccité.

M. E. DUMESNIL (*J. Pharm. Chim.*, [6], *23*, 326) prépare la *théobromine lithique* (*théobromose*) en ajoutant un excès de théobromine pure à une solution de lithine caustique, et en filtrant et en évaporant d'abord sur l'acide sulfurique et ensuite dans le vide à 110°. C'est un produit de substitution d'un atome de Li à un H de la base : $C^7H^7O^2Li$; il est cristallise et soluble dans la moitié de son poids d'eau.

Le procédé de préparation d'un salicylate double de théobromine et de baryum consiste à dissoudre 9 parties de théobromine dans 25 parties d'eau additionnées de 2 parties de NaOH ; on y ajoute une solution de 8 parties de salicylate de Na et enfin une solution de 10,7 parties de salicylate de Ba cristallisé, on filtre et on évapore dans le vide (*Br. 360.904*).

M. W. F. BOOS (*Arch. exper. Patholog.*, *55*, 16) prépare l'*acide myconucléinique*, en chauffant la levure triturée avec du chlorure de Cu, au b.-m., 2 à 3 h. après addition de beaucoup d'eau chaude, on filtre à chaud et on lave avec de l'eau chaude renfermant du chlorure de Cu. Le résidu est traité par l'acétate de K pour dissoudre l'acide nucléinique. Cette solution faiblement acidulée avec l'acide acétique est traitée par la solution cuivrique jusqu'à trouble persistant et on filtre. Le filtrat est précipité complètement avec un peu de la solution de chlorure de Cu. Le précipité lavé est ensuite séché dans le vide et peut être considéré comme du nucléinate de Cu exempt de Cl.

MM. BIONDI et E. MULLER (*Physiolog. Ch.*, *47*, 499) préparent par synthèse les glycocholates et les taurocholates en traitant l'acide cholalique par l'hydrate d'hydrazine et ensuite en transformant l'hydrazide ainsi obtenu en cholalazide par l'action de l'acide nitreux. Cet acide en solution alcaline avec le glycocolle ou la taurine donne respectivement un glycocholate ou un taurocholate alcalin.

Digitized by Google

On prépare (*D. R. P.*, *171.485*) des *cholates mercureux* ou *mercuriques* par double décomposition des cholates alcalins avec les acétates mercureux ou mercuriques. Le cholate mercureux est insoluble dans l'eau tandis que le cholate mercurique s'y dissout facilement à la faveur des chlorures de K ou de Na, et peut servir aux injections hypodermiques.

Un procédé pour préparer (*Br.*, *364.896*) un produit lécithiné ou de la *lécithine* libre, consiste à traiter les embryons de blé débarrassés de l'humidité et de leur huile, par l'alcool éthylique ou méthylique. On chasse ensuite l'alcool de l'extrait par évaporation dans le vide, et on traite de nouveau par l'alcool éthylique à 60-80° et on précipite la lécithine par les moyens ordinaires.

MM. WINTERSTEIN et HIESTAND (*Physiolog. Ch.*, *47*, 407) montrent que les soi-disant lécithines extraites des céréales, ne sont pas des lécithines vraies, mais bien des composés complexes de lécithines et d'hydrates de carbone qu'il vaudrait mieux appeler phosphatides. A mesure qu'on approfondit l'étude des *lécithines* du règne animal, on s'aperçoit que ces composés n'ont pas la même individualité chimique. C'est ainsi que M. W. KOCH (*Physiolog. Ch.*, *47*, 327) a trouvé que la lécithine du lait est un mélange de *lécithine* vraie et de *céphaline*, dont la teneur varie de 0,045 à 0,081 %.

D'après M. COUSIN (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 101) 1 kg. de cervelle de bœuf renferme 50 gr. ou 5 % de *céphaline* et les acides gras qui entrent dans sa composition appartiennent à la série linoléïque et à la série stéarique.

3° MÉDICAMENTS NOUVEAUX

Parmi les médicaments nouveaux appartenant à la classe des antiseptiques, nous citerons : le *phényforme*, produit de condensation du phénol et du formaldéhyde; l'*orthosulfaminebenzoate de sodium*, $C^6H^4.(CO).SO^2.Az.Na + H^2O$; l'*almotéine*, $CH^2O^2 : (C^{16}H^{12}O^5)^2 : CH^2$, produit de condensation du formaldéhyde, employé comme antiseptique intestinal; l'*estoral* ou éther borique du menthol; le *sophol* ou formonucléinate d'argent ; la *lysargine* ou argent colloïdal ; l'*omorol*, combinaison d'argent et d'albumine où l'argent est à l'état dissimulé.

En dermatologie, nous signalerons : le *pittylène*, produit de condensation de l'aldéhyde formique et du goudron de bois, en présence de HCl comme condensateur; le *mergal* ou cholate de mercure $(C^{24}H^{39}O^5)^2Hg$, insoluble dans l'eau; le *blénal*, éther carbonique de santatol $(C^{15}H^{23}O)^2CO$. Comme succédanés des iodures nous mentionnerons le *néosiode* ou iodocatéchine, $(C^{15}H^{14}O^6.3H^2O)^3I$; la *saïodine* ou monoiodobéhénate de calcium; l'*iodofan*, produit de condensation de la résorcine, du formaldéhyde et de l'iode $C^6H^3I.(OH)^2.HCOH + H^2O$.

Comme diurétiques nouveaux nous citerons : la *borovertine* ou triborate d'hexaméthylènetétramine; le *formurol* ou citrate double de sodium et d'hexaméthylènetétramine, $C^6H^7O^7Na.(CH^2)^6Az^4$, composés qui agissent également comme antiseptiques des voies urinaires.

Nombreux sont les succédanés du salicylate de soude, et les spécifiques antinévralgiques. Ce sont : l'*aspirophène*, combinaison de l'aspirine avec l'aminoacéto-paraphénétidine; le *citrocolle*, citrate neutre d'aminophénacétine $(C^6H^4.OC^2H^5.AzH.CO.CH^2AzH^2)^3.C^6H^8O^7$; la *vésipyrine* ou acétylsalol $CH^3CO.OC^6H^4.CO\ OC^6H^5$; le *protosal*, produit de condensation de l'acide glycérosalicylique et du formaldéhyde; la *benzosaline*, ou éther méthylique de l'acide benzoylsalicylique, $OCH^3.CO.C^6H^4.O.COC^6H^5$.

L'*acidol* ou chlorhydrate de bétaïne est employé comme succédané de l'acide chlorhydrique dans les gastropathies hypoacides.

Comme reconstituants, nous mentionnerons la *quininephytine*, ou anhydrooxyméthylènediphosphate de quinine; la *neurémine*, combinaison de lécithine et d'hématine, obtenue en mélangeant une solution éthérée de lécithine avec une solution alcoolique de smilacine et d'hématine; la *théphorine* ou formiate double de théobromine et de sodium.

Comme hypnotiques ont été signalés: la *bromèïne* ou bromhydrate de cadéine; la *dipropylacéto-p-phénétidine* $(C^3H^7)^2CHCO.AzH.C^6H^4.OC^2H^5$, et le *proponol*, $(C^3H^7)^2 : C : (COAzH)^2 : CO$, ou acide dipropylbarbiturique.

(*A suivre.*)

Digitized by Google

NOUVELLES RECHERCHES PHOTOGRAPHIQUES

PAR MM. AUGUSTE ET LOUIS LUMIÈRE
Fabricants de plaques et papiers photographiques
ET A. SEYEWETZ
Sous-directeur de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon.

1° SUR L'EMPLOI COMME RÉVÉLATEURS DES COMBINAISONS DES BASES DÉVELOPPATRICES AVEC L'ACIDE SULFUREUX.

Les révélateurs basiques employés jusqu'ici en photographie sont utilisés le plus souvent à l'état de sels (chlorhydrate ou sulfate) et plus rarement à l'état de base comme le paramidophénol.

L'emploi des bases présente pourtant sur celui des sels l'avantage d'éviter la formation des chlorures ou sulfates alcalins lors de l'addition d'un alcali pour constituer le bain révélateur. Les chlorures ou sulfates qui se trouvent ainsi dans la solution en notable quantité, diminuent beaucoup l'énergie révélatrice.

Si les substances révélatrices sont employées si rarement à l'état de bases, c'est par suite de leur trop facile altérabilité à l'air.

Nous avons cherché à éviter cet inconvénient en essayant de former des combinaisons stables de ces bases avec l'acide sulfureux.

Cet acide se combine à l'alcali contenu dans le bain révélateur pour former du sulfite de soude qui entre, comme on le sait, dans la préparation de tout développateur.

Nous avons pu obtenir des combinaisons avec l'acide sulfureux et les bases révélatrices suivantes : paramidophénol, paraphénylènediamine, méthylparamidophénol.

Nous avons pu préparer ces composés soit par l'action de l'acide sulfureux gazeux sur les bases libres en suspension dans l'eau chaude (80°), soit en faisant cristalliser par refroidissement les solutions chaudes de ces bases dans le bisulfite de soude liquide commercial à 40 %.

Dans certains cas, pour le méthylparamidophénol, par exemple, on peut préparer la combinaison en chauffant vers 80° un sel de méthylparamidophénol (sulfate) avec une solution de sulfite de soude anhydre additionnée d'environ 1/4 de son volume de bisulfite de soude.

Les principales propriétés de ces combinaisons sont les suivantes :

COMBINAISON D'ACIDE SULFUREUX ET DE PARAMIDOPHENOL. — Cristaux blancs ayant une faible odeur d'acide sulfureux ne brunissant pas à l'air à la longue comme le paramidophénol. Très peu solubles dans l'eau froide (solubilité 0,5 % à 15°), plus solubles à chaud. Ces cristaux se dissolvent facilement dans une solution chaude d'acide sulfureux et se déposent par refroidissement de la solution en petites paillettes blanches fondant à 184° (point de fusion du paramidophénol) avec abondant dégagement d'acide sulfureux.

Le dosage de l'acide sulfureux (à l'état d'acide sulfurique) dans cette substance (après oxydation par l'eau de brome), nous a donné les résultats suivants :

$$SO^4H^2\ \%\quad \text{Trouvé} = 8 \quad \text{Calculé pour } C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix}\right\}^2 SO^3H^2 = 24$$

Il ne s'agit donc pas d'un sulfite de paramidophénol, mais sans doute d'un composé d'addition qui correspond sensiblement à la formule :

$$10\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix}\right\}+SO^3H^2\right.$$

COMBINAISON DE METHYLPARAMIDOPHENOL ET D'ACIDE SULFUREUX. — Le méthylparamidophénol (dont le sulfate est connu sous le nom de métol) fixe plus facilement l'acide sulfureux que le paramidophénol.

Digitized by Google

Le composé obtenu est stable et ne présente pas l'odeur d'acide sulfureux comme celui que l'on prépare avec le paramidophénol. De plus il est assez soluble dans l'eau froide (3-5 % à 15°) ce qui permet de l'utiliser directement comme révélateur en présence de sulfite de soude sans être obligé de le dissoudre dans un alcali.

Il se présente sous forme de petits cristaux blancs inaltérables à l'air, fondant à la même température que le méthylparamidophénol soit à 87° en donnant un abondant dégagement d'acide sulfureux.

On peut le recristalliser facilement dans une solution saturée d'acide sulfureux additionnée du 1/3 environ de son volume d'une solution saturée de sulfite de soude.

Le dosage de l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique nous a donné les résultats suivants :

$$SO^4H^2\ \%\quad \text{Trouvé} = 12{,}98 \quad \text{Calculé pour } SO^3H^2\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH\,(CH^3)\end{matrix}\right\}^2 = 29{,}87$$

On n'a donc pas affaire à un sulfite, mais sans doute comme avec le paramidophénol, à un produit d'addition qui correspondrait approximativement à la formule :

$$6\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\NH\,(CH^3)\end{matrix}\right\}\right. + SO^3H^2$$

Pour étudier la stabilité à l'air de ce corps nous y avons dosé l'acide sulfureux à divers intervalles de temps en le conservant dans un flacon à moitié plein et bouché sommairement.

Voici le résultat de ces dosages :

SO^4H^2 %	Teneur initiale	12,98
	Après 2 jours	12,6
	Après 6 jours	12,5
	Après 1 mois ½	11,5
	Après 3 mois	11,5

Ces résultats prouvent que ce composé est relativement stable et que pratiquement il peut être utilisé sans précautions spéciales.

COMBINAISON DE PARAPHENYLENE ET D'ACIDE SULFUREUX. — Nous avons obtenu également avec la paraphénylène diamine et l'acide sulfureux un composé en petits cristaux blancs ayant une faible odeur d'acide sulfureux, très solubles dans l'eau froide (19,5 % à 15°) stables à l'air et fondant à 137° (la paraphénylène diamine fond à 147°) en dégageant une grande quantité de gaz sulfureux.

Le dosage de l'acide sulfureux dans ce composé nous a donné les résultats suivants :

$$SO^4H^2\ \%\quad \text{Trouvé} = 9{,}28 \quad \text{Calculé pour } C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right.(SO^3H^2) = 49{,}5$$

Cette teneur en acide sulfureux correspond à un composé d'addition ayant la formule suivante :

$$9\left(C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right\}\right. + SO^3H^2$$

PROPRIETES REVELATRICES. — Les composés que nous venons de décrire ont des propriétés révélatrices comparables à celles des bases libres d'où ils dérivent. La solubilité dans l'eau du composé obtenu avec le méthylparamidophénol permet de constituer avec cette substance des révélateurs, après simple addition de sulfite de soude.

En résumé, le paramidophénol, le méthylparamidophénol, et la paraphénylène diamine peuvent donner des composés d'addition avec l'acide sulfureux.

Digitized by Google

Ces composés qui se comportent au développement comme les bases dont ils dérivent sont suffisamment stables pratiquement pour qu'on puisse les conserver facilement sans altération notable à l'état solide, ce qui n'avait pu être réalisé jusqu'ici pour les bases [1].

2° SUR LA LIMITE D'EMPLOI DES BAINS DE FIXAGE.

1° *Cas des plaques au gélatino-bromure d'argent.*

Lorsqu'on fixe successivement dans une même solution d'hyposulfite de soude, une série de plaques au gélatino-bromure d'argent, il arrive un moment où, avant l'épuisement complet de l'action dissolvante du bain de fixage il y a intérêt à rejeter la solution parce que les plaques fixées dans ces conditions peuvent présenter par la suite, lorsqu'elles ont été imparfaitement lavées, des altérations et notamment une coloration brune.

La question se pose alors de connaître dans quelles limites il convient d'utiliser les bains de fixage pour se mettre à l'abri de ces altérations.

GAEDICKE a cherché dans une intéressante étude [2] à élucider cette question, mais en partant de ce principe qu'il paraît y avoir identité entre la coloration des clichés mal lavés fixés dans un bain partiellement épuisé, et le brunissement que l'on obtient très rapidement en exposant à l'air et à la lumière des papiers imprégnés d'une solution d'hyposulfite de soude additionnée d'une proportion suffisante de nitrate d'argent.

En déterminant expérimentalement la quantité minimum de nitrate d'argent qu'il fallait ajouter à une solution donnée d'hyposulfite pour commencer à obtenir le jaunissement et en rapportant ces résultats au bromure d'argent GAEDICKE en déduisait la limite d'emploi des bains de fixage.

Etant donné que l'on a admis jusqu'ici que les mêmes sels doubles prennent naissance lorsqu'on fait réagir l'hyposulfite de soude soit sur le nitrate d'argent, soit sur le bromure, l'assimilation faite par GAEDICKE semblait être rationnelle, mais ces principes servant de base à l'expérimentation n'étant pas appuyés sur des faits précis, nous nous sommes attachés à leur vérification.

Pour ces motifs, nous avons repris les expériences de GAEDICKE en substituant le bromure d'argent au nitrate, c'est-à-dire en opérant dans les conditions identiques à celles de la pratique, puis nous avons en outre étudié l'influence de la concentration du bain de fixage ainsi que celle des divers réactifs que l'on ajoute habituellement à ce bain, tels que le bisulfite de soude et l'alun.

Dans tous nos essais nous avons ajouté à un même volume de solution d'hyposulfite des poids croissants de bromure d'argent, bien lavé, pur et préparé dans l'obscurité.

Une première série d'essais effectués avec des solutions d'hyposulfite de soude dont le titre a varié de 5 à 45 % nous a permis de déterminer l'influence de la concentration des solutions d'hyposulfite de soude sur la limite de l'emploi de ces solutions.

Dans une deuxième série d'expériences nous avons ajouté à la solution normale d'hyposulfite (15 %) les proportions usitées de bisulfite de soude et d'alun de chrome et nous avons recherché si ces additions exercent une action sur le phénomène qui nous occupe.

Pour chaque essai on prélevait une goutte de solution qui était étendue sur une bande de papier à filtrer puis exposée à la lumière et à l'air humide.

On a déterminé dans chaque cas le poids maximum de bromure d'argent que l'on peut dissoudre dans chaque solution d'hyposulfite sans que le brunissement se produise.

Les résultats des essais sont consignés dans les tableaux suivants :

1. L'emploi de ces substances en photographie a été breveté.
2. EDER *Jahrbuch der Photographie* 1906, 4.

Digitized by Google

a) Influence de la concentration de la solution d'hyposulfite de soude

Tableau n° 1

Titre de la solution d'hyposulfite.	Poids de bromure pouvant être dissous dans 100 cc. de solution	Poids maximum de bromure d'argent pouvant être dissous dans 100 cc. de solution sans jaunissement ultérieur du cliché.	Rapport entre le poids maximum de bromure d'argent dissous ne donnant pas lieu au jaunissement et le poids qui correspond à la saturation.	Poids de bromure d'argent calculé nécessaire pour former la combinaison $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2$	Rapport entre le poids maximum de bromure d'argent ne donnant pas de jaunissement et le poids qui correspond au sel $S^2O^6Ag^2Na^2$
5 o/o	2 gr.	1 gr. 25	62 o/o	3 gr. 8	33 o/o
15 o/o	6 gr. 3	3 gr. 8	60 o/o	11 gr. 4	33 o/o
45 o/o	20 gr. 5	5 gr.	24 o/o	34 gr. 2	15 o/o

b) Influence du bisulfite de soude avec ou sans alun de chrome

Tableau n° 2

Titre et composition de la solution de fixage.	Poids de bromure d'argent pouvant être dissous dans 100 cc. de solution	Poids de bromure d'argent pouvant être dissous dans 100 cc. de solution sans jaunissement ultérieur du cliché	Rapport entre le poids maximum du bromure d'argent ne donnant pas lieu au jaunissement et le poids qui correspond à la saturation.	Poids de bromure d'argent calculé nécessaire pour former la combinaison : $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2$	Rapport entre le poids maximum de bromure d'argent ne donnant pas de jaunissement et le poids qui correspond au sel $S^2O^6Ag^2Na^2$
15 o/o hyposulfite + 15 o/o de bisulfite de soude liquide.	6,3	3,8	60 o/o	11,4	33 o/o
	6,1	1,65	27 o/o	11,4	14,5 o/o
Hyposulfite à 15 o/o + 1,5 o/o de bisulfite liquide + 0,5 o/o d'alun de chrome.	5,9	2,2	38 o/o	11,4	20 o/o

Ces résultats comparés à ceux qu'a obtenus GAEDICKE montrent que l'on peut additionner une solution d'hyposulfite de soude d'un poids de bromure d'argent notablement plus grand que celui qu'il a déterminé dans le cas du nitrate d'argent. GAEDICKE a trouvé, en effet, que pour éviter tout jaunissement ultérieur une solution renfermant environ 15 % d'hyposulfite de soude ne peut être additionnée de plus du dixième du poids total du nitrate d'argent qu'on peut y ajouter sans obtenir de précipité.

D'après le tableau n° 1 on voit que pour une solution d'hyposulfite de soude à 15 % on peut ajouter environ 60 % du poids du bromure d'argent qui correspond à la saturation.

On voit en outre que, toutes conditions égales d'ailleurs, les solutions diluées permettent de mieux utiliser l'hyposulfite et que pour une même concentration les solutions d'hyposulfite de soude acidifiées par le bisulfite de soude ne peuvent pas

Digitized by Google

être épuisées d'une façon aussi complète que ces mêmes solutions non additionnées de bisulfite.

La proportion d'hyposulfite de soude pouvant être utilisée s'abaisse, dans ce cas, de 60 à 27 %, mais elle se relève à 38 %, par addition d'alun de chrome.

Si l'on calcule d'après ces résultats le nombre de plaques 9 × 12 qu'il est possible de fixer (sans avoir à craindre de brunissement ultérieur) avec un litre de solution d'hyposulfite de soude à 15 % additionné ou non de bisulfite de soude et d'alun de chrome, on trouve les résultats suivants, en admettant qu'un cliché 9 × 12 abandonne au fixage environ 0 gr. 3 de bromure d'argent :

Pour 1 litre d'hyposulfite de soude à 15 % :	environ	100	plaques 9 × 12
» » » » » à 15 % + 1,5 % de bisulfite soude liquide :	environ	50	» »
Pour 1 litre d'hyposulfite de soude à 15 % + 1,5 % de bisulfite soude liquide + 0,5 % alun de chrome . . . . . :	environ	75	» »

En comparant, les poids de bromure d'argent nécessaires pour saturer les solutions d'hyposulfite de soude à ceux qui correspondent aux formules des sels doubles qu'on suppose se former dans le fixage [1] on trouve que les premières quantités sont notablement inférieures aux deuxièmes.

Ainsi 100 cc. d'hyposulfite de sodium 15 % (soit 15 gr. de sel cristallisé) dissolvent 6 gr. 3 de bromure d'argent. Cette dissolution saturée étant faite en présence d'un excès de sel d'argent, on devrait former les sels $S^4O^6Ag^2Na^2$. Or, ce sel exige théoriquement 11 gr. 4 de bromure d'argent pour 15 gr. d'hyposulfite de soude, soit presque le double de la quantité correspondant à la saturation. Cette saturation a lieu du reste, sans formation du précipité blanc insoluble dans l'eau, facilement décomposable en sulfure d'argent qui caractérise le sel $S^4O^6Ag^2Na^2$ précipité que l'on obtient en ajoutant du nitrate d'argent dans l'hyposulfite de sodium.

Les poids relatifs de bromure d'argent et d'hyposulfite de sodium dans les solutions saturées de bromure d'argent, ne correspondent à aucune des formules indiquées pour les corps qui ont été jusqu'ici signalés comme prenant naissance dans cette dissolution.

Les réactions qui se produisent dans le fixage des plaques au bromure d'argent ne paraissent donc pas se passer comme on l'indique généralement.

Nous nous proposons d'élucider cette question dans une prochaine étude.

CONCLUSIONS D'ORDRE PRATIQUE

Pour éviter le jaunissement ultérieur des phototypes sur plaques au gélatino-bromure, il convient :

1° De ne pas fixer plus de 100 plaques 9 × 12 dans 1 litre de solution d'hyposulfite de soude à 15 %.

2° De ne pas fixer plus de 50 plaques dans un litre de bain fixateur renfermant 15 % d'hyposulfite de soude et 1,5 % de bisulfite de soude.

3° De ne pas fixer plus de 75 plaques dans un bain de fixage renfermant 15 % d'hyposulfite de soude, 1,5 % de bisulfite de soude et 0,5 % d'alun de chrome.

4° On peut reconnaître pratiquement le moment où le bain fixateur peut être rejeté en étendant une goutte de ce bain sur du papier et examinant si la tache brunit quand on l'expose pendant quelque temps à l'air humide et à la lumière.

1. On admet que les trois composés suivants peuvent se former dans le fixage des plaques au bromure lorsqu'on emploie des quantités de plus en plus faibles d'hyposulfite par rapport au sel d'argent.

1°. — Hyposulfite double de sodium et d'argent $(S^2O^3)^2Ag^2Na^2$ avec 3 molécules d'hyposulfite de sodium pour 2 molécules de bromure d'argent.

2°. — Hyposulfite double de sodium et d'argent $(S^2O^3)^2Ag^2Na^2$ avec 3 molécules d'hyposulfite de sodium pour 2 molécules de bromure d'argent.

3°. — Hyposulfite d'argent $S^2O^3Ag^2$ avec une petite quantité d'hyposulfite pour un excès de sel d'argent. Le premier sel est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'hyposulfite de sodium. Le deuxième sel est blanc insoluble dans l'eau et dans l'hyposulfite. Il se décompose peu à peu à la lumière en donnant du sulfure d'argent. Enfin le troisième sel se décompose aussitôt formé en donnant du sulfure d'argent.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

Notes pour un laboratoire de métallurgie, par Henry M. HOWE, professeur de métallurgie à l'université Columbia à New-York. Un vol. in-8° de 160 p. avec fig. Paris et Liège, lib. Ch. BÉRANGER.

L'ouvrage que nous signalons à nos lecteurs est une traduction de l'original écrit en langue anglaise, faite avec l'autorisation de l'auteur, par M. de DORLODOT, Ingénieur des mines. Les notes pour un laboratoire de métallurgie sont données sous la forme d'un simple manuel où sont décrites les principales manipulations que l'auteur fait exécuter à ses élèves au laboratoire. C'est une série d'opérations de métallurgie théorique dont le but est d'enseigner les principes servant de base aux procédés divers de la métallurgie. L'auteur offre ainsi à l'élève une méthode analytique lui permettant d'arriver à la connaissance de ces principes. Les exercices ayant pour but de familiariser l'élève avec le maniement des appareils de précision servant à la pyrométrie, à la calorimétrie et à la métallographie ont une importance que l'on ne saurait méconnaître. Le laboratoire de métallurgie n'est plus un luxe, c'est une nécessité et il contribue de plus à développer une certaine habileté manuelle indispensable au futur ingénieur. L'auteur n'a décrit que des expériences qu'il avait fait exécuter et dont la plupart sont aisées à conduire à bonne fin. Voici en résumé les groupes d'essais que l'auteur préconise : Pyrométrie ; Traitement thermique des métaux et minerais ; Points de fusion des silicates ; Propriétés des matériaux réfractaires ; Etude thermique du fer et du manganèse ; Microstructure ; Examen des métaux divers.

L'ouvrage est fort original et mérite d'être recommandé tant par sa variété que par l'intérêt des documents et des idées qui sont exposés.

Dr A. G.

Recherches sur le temps que la précipitation met à apparaître dans les solutions d'hyposulfite, par Gaston GAILLARD. Un vol. in-8° de 80 p. avec 20 fig. Paris, lib. GAUTHIER-VILLARS.

Ce volume est l'exposé d'une série de recherches entreprises par l'auteur. On remarque tout d'abord que la précipitation demande un temps variable pour se produire. Ce temps se trouve montrer des rapports avec certaines caractéristiques des corps et concorder avec certains faits déjà observés. La température a une action prépondérante. Cette température n'est pourtant qu'un facteur principal car le phénomène dépend aussi de l'ensemble des propriétés des corps mis en présence.

Dr A. G.

Uber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme, par le Dr Johannes BRODE, Privatdozent de chimie physique et d'électrochimie à la Technische Hochschule de Karlsruhe. Un vol. in-8° de 64 p. avec 19 fig. Prix : 2 marks, 50. Halle a. S. Librairie Wilhelm KNAPP.

A une époque comme la nôtre où la consommation du salpêtre est énorme, tant dans l'industrie que dans l'agriculture, on doit réfléchir à ce que les gisements, quelque puissants qu'ils soient auront une fin et que, par conséquent, tout procédé permettant d'assurer, par un autre mode que la voie naturelle, notre consommation en nitrates, présente un intérêt des plus légitimes. L'oxydation de l'azote à haute température vient apporter un appoint considérable à la solution de la question et c'est l'étude de cette oxydation dans l'arc à haute tension que l'auteur vient nous exposer. Dans ce petit volume il envisage successivement la théorie de l'oxydation de l'azote, les publications faites à ce sujet, les recherches effectuées à hautes tensions et l'importance du procédé au point de vue de l'agriculture.

Ce sont surtout les tentatives faites pour réaliser cette oxydation qui sont le plus développées. L'auteur passe en revue : la manière d'obtenir une flamme convenable, la température nécessaire, le rendement et la consommation, etc.

C'est une étude théorique et bien faite du procédé.

Dr A. G.

Exercices d'analyse chimique quantitative appliquée à l'industrie, par Georges DE VOLDERE, Ingénieur industriel, répétiteur des cours de chimie industrielle et de chimie analytique à l'Ecole spéciale du Génie civil de Gand. Un vol. de 267 p. avec 24 fig. Prix : 5 francs. Lib. VAN GOETHEM, Gand (1906).

L'auteur s'adresse à des élèves qui possèdent des connaissances suffisantes sur l'analyse qualitative et quantitative ; de ce chef, il supprime en général la description des appareils, mais rappelle toutefois certaines réactions et propriétés

Digitized by Google

chimiques principales afin que le jeune chimiste fasse un travail raisonné et non mécanique. Il décrit d'une façon détaillée les différents exercices classiques et les applique à des substances qui présentent une utilité pratique dans l'art de l'ingénieur. En général, pour chaque analyse, l'auteur donne deux ou trois méthodes différentes : par pesée, par volumétrie, par gazométrie, de façon que l'élève puisse faire lui-même le contrôle de son travail. L'auteur insiste sur les analyses concernant les alliages, les minerais de fer, le ciment, la houille, l'eau, le carbone dans les fers, fontes et aciers, les gaz... Il décrit également les analyses des produits utilisés dans des industries particulières ; tels sont : les chlorures décolorants, le soufre dans les pyrites, l'alumine dans la bauxite, l'azote nitrique et organique, etc., etc.

Quoique ce livre s'adresse spécialement aux élèves-ingénieurs de l'Ecole spéciale de Gand, il peut servir de guide aux élèves des écoles où l'on poursuit le même but, et notamment pour ceux des Ecoles industrielles et des Arts et Métiers.

Cet intéressant ouvrage rendra un réel service à l'enseignement de la chimie appliquée.

J. D.

La librairie Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins) vient de publier, comme chaque année, l'**Annuaire du Bureau des Longitudes,** pour 1907. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de Science. Cette année, nous signalons tout spécialement les Notices de M. A. BOUQUET DE LA GRYE : « Diamètre de Vénus », et de M. H. DESLANDRES : « Histoire des idées et des recherches sur le Soleil. Révélation récente de l'atmosphère entière de l'astre ». In-16 de près de 900 pages avec figures : 1 fr. 50 (franco, 1 fr. 85).

ANALYSE DES URINES considérée comme un des éléments de diagnostic, par le Dr ERN. GÉRARD, professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille. Deuxième édition revue et augmentée. Un vol. in-8° avec 41 fig. et une planche en couleurs, 8 fr. Lib. VIGOT Frères, Paris (1907).

Le titre de cet ouvrage « Traité des urines », et son sous-titre, « l'Analyse des urines considérée comme un des éléments de diagnostic », indiquent suffisamment l'esprit dans lequel il a été conçu.

L'auteur a voulu faire une œuvre pratique répondant à un réel besoin, en publiant un livre d'urologie indispensable à la fois aux médecins et aux pharmaciens.

Il a tenu à présenter, sous une forme simple et concise la technique analytique des urines et il s'est attaché à montrer l'importance de l'examen urologique comme moyen d'investigation clinique pour l'établissement d'un diagnostic.

En s'appliquant à montrer les relations qui existent entre les états morbides et les variations de composition des urines, l'auteur a rendu facile pour les médecins l'interprétation des résultats de l'analyse.

Les pharmaciens, de leur côté, auront l'avantage d'y trouver les méthodes d'analyse les plus récentes et ils y puiseront les notions indispensables pour éclairer le médecin sur la caractéristique clinique des urines examinées. — M. le Professeur GÉRARD a eu le soin, en effet, de réserver une partie de son traité à l'urologie clinique des diverses maladies où il fait ressortir les anomalies de composition des urines dans chaque affection considérée.

Le succès obtenu par la première édition, nous indique combien cet ouvrage a été apprécié et que le but cherché a été atteint. Aussi dans cette seconde édition, refondue et augmentée des dernières acquisitions de la science, de nombreux chapitres ont été ajoutés, tels que la « Cryoscopie urinaire », la « Bactériologie urinaire », l' « Examen des fonctions rénales par les éliminations provoquées », etc.

De nombreux procédés analytiques et plus pratiques ont été décrits pour faciliter la tâche de l'analyste.

La partie « Urologie clinique » a été considérablement augmentée, permettant aux médecins et aux pharmaciens, de retrouver la caractéristique clinique des urines des diverses maladies. Les nombreux documents que contient cette « seconde édition » rendent encore plus simple l'interprétation des résultats de l'analyse.

Ainsi modifié et augmenté, nous sommes persuadés que cet ouvrage est appelé à rendre les plus grands services, et qu'il trouvera auprès du public médical, le même accueil que l'édition précédente. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

LES RÉSINES SYNTHÉTIQUES

PAR L. GROGNOT
Ingénieur-Chimiste.

Les résines sont des corps amorphes, friables, colorés en jaune ou en brun, translucides, à cassure brillante, possédant peu ou pas d'odeur et de saveur. Elles sont fusibles, combustibles, non volatiles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les essences volatiles, les huiles et ne conduisent pas l'électricité. Certaines résines, copal, succin, sont fort peu solubles dans les dissolvants.

Industriellement, les résines sont des corps aptes à faire des vernis.

La plupart des résines naturelles sont des acides faibles ou des anhydrides d'acides. La manière dont se comporte un grand nombre de résines avec la potasse en fusion est caractéristique (pour 1 partie de résine, 3 parties de potasse caustique); elles fournissent alors en général, à côté d'acides gras, de l'acide protocatéchique, de l'acide paraoxybenzoïque, de la phloroglucine et de la résorcine.

Les différentes manières dont les résines à vernir se comportent avec les dissolvants, ont été décrites par le Dr SACC (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, page 421). Voir aussi, l'agenda du chimiste, qui donne un bon tableau de solubilité dans les divers dissolvants.

Beaucoup de résines naturelles sont des mélanges de plusieurs principes qu'on peut séparer par l'emploi successif des divers dissolvants, alcool, éther, benzine, chloroforme, essence de térébenthine.

Le prix assez élevé des résines naturelles, telles que gomme laque, copal, succin, a permis d'en entreprendre la synthèse avec avantage. On obtient des corps nouveaux pouvant parfaitement servir de substituts dans la plupart des applications. Ainsi la gomme laque, qui vaut 5 fr. à 6 fr. le kilog. peut être remplacée par un produit synthétique valant moins de 2 fr. le kilog. L'auteur a pu obtenir un corps résineux ayant absolument les mêmes propriétés que les meilleures gommes laque.

Passons en revue les divers procédés anciens, puis nouveaux pour l'obtention des résines synthétiques.

RÉSINES FORMÉES PAR LES ALDÉHYDES SEULS.

Résines de MM. Hlasiwetz, L. Barth et Grabowski. — Résine de benjoin artificielle. Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique anhydre à de l'essence d'amandes amères en quantité suffisante pour former une masse sirupeuse et qu 'on a soin d'éviter toute élévation de température, elle se colore en jaune brun et durcit à la température ordinaire au bout de quelques jours. On lave avec de l'eau chaude ; on chasse l'excès d'essence au bain-marie et on obtient une résine molle à chaud, cassante à froid, sans odeur et ayant l'aspect de la colophane ; on la purifie en dissolvant dans l'alcool et précipitant par l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Cette résine a exactement la même composition que la résine α du benjoin ; elle est soluble en partie seulement dans l'éther. Sa dissolution alcoolique n'est pas précipitée par la dissolution alcoolique d'acétate de plomb. Elle fourit à la distillation sèche une huile empyreumatique épaisse et beaucoup d'acide benzoïque et laisse un résidu charbonneux. Fondue avec 4 parties d'hydrate de potasse, elle se décompose en acide benzoïque et paraoxybenzoïque.

Résine eugénique. — On ajoute, en prenant les précautions décrites plus haut, de l'acide phosphorique à de l'acide eugénique jusqu'à ce qu'il prenne l'aspect de la térébenthine; la masse rougeâtre, exposée pendant quelques heures à une température de 50° à 80°, devient d'un rouge foncé et très dure.

On lave à l'eau chaude; on dissout dans l'alcool et on précipite par l'eau acidulée. La résine eugénique est sans odeur, a l'aspect de la colophane, une saveur à la fois aromatique et amère. Sa dissolution alcoolique présente le dichroïsme, avec les couleurs bleue et violette.

Lorsque dans la préparation de la résine, on emploie un excès d'acide phospho-

Digitized by Google

rique, il se forme une combinaison renfermant de l'acide phosphorique, au moyen de laquelle on parvient à extraire la résine par un traitement convenable.

La composition de la résine est une moyenne entre celle de l'acide eugénique $C^{10}H^{12}O^2$ et un corps dont la formule serait $C^{10}H^{12}O^3$.

La résine soumise à la distillation sèche fournit une huile qui a l'odeur de la créosote et qui colore en vert les sels de 1er ; une portion de résine se charbonne. Avec l'acide azotique, il se produit presque uniquement de l'acide oxalique ; avec la potasse, de l'acide protocatéchique principalement et un peu d'acide acétique.

Quelques autres essences traitées par l'acide phosphorique se comportent différemment.

L'essence de cassia est vivement attaquée et ne fournit qu'une matière de nature humique. Avec *l'essence de rue*, il se forme une résine d'un brun foncé qui fond imparfaitement avec la potasse, et qui ne donne que des traces d'une substance cristalline, présentant une coloration violette avec les sels de fer.

Les *essences d'Angélique et de Cumin* agissent d'une manière analogue.

Le *Gaïacol* fournit une huile qui paraît renfermer de l'acide phosphorique et donne lorsqu'on la fond avec la potasse de l'acide protocatéchique en abondance.

Le *stéaroptène de l'essence d'anis* $C^{10}H^{12}O$, traité par l'acide iodique et l'iode avec addition de potasse, se transforme à une douce chaleur en une résine brune dont la composition diffère peu du stéaroptène, si ce n'est qu'elle renferme un peu plus d'oxygène. Cette résine fondue avec la potasse, ne fournit que peu d'une matière cristalline qui semble être de l'acide anisique. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, page 83. Nouv. ser. t. LXIII juillet 1866).

Résines de Barth. — Les recherches de l'auteur ont porté sur les essences de térébenthine, de lavande et de genièvre. Ces essences furent traitées par de la potasse alcoolique et le liquide jaune foncé résultant fût évaporé au bain-marie, le résidu traité par l'acide sulfurique étendu et épuisé par l'éther. L'éther ayant été distillé, il resta une masse résineuse. Après 3 ou 4 heures d'action de la potasse, 10 à 15 % environ de l'essence se trouvèrent transformés en une résine dure, cassante, ressemblant à la colophane. Le camphre donne également une résine et celle-ci se trouve toujours en petite quantité dans la préparation de l'acide camphorique d'après la méthode de M. Berthelot. Cette résine est jaune d'or, tout à fait inodore après avoir été chauffée vers 100° ; elle reste longtemps poisseuse. La résine de *Térébenthine et de Lavande* renferme $C^{20}H^{30}O^3$; celle de camphre $C^{20}H^{30}O^2$. La résine de térébenthine est difficilement attaquée par la potasse et n'est que lentement oxydée. Les produits d'oxydation sont les acides gras inférieurs et des composés analogues à l'acide camphorésinique. (*Bull. Soc. Chimique* 1er Semestre 1868, page 70).

Les tanins ont des rapports avec les résines, car les produits de dédoublement qu'ils fournissent sont souvent résineux. Chez certains composés, la résine peut remplacer la glycose des glycosides ; ainsi la colchicine, principe actif du colchique d'automne se dédouble facilement sous certaines influences en résine et colchicéine, sans donner de glycose.

Les résines produites par les essences, ainsi que nous l'avons vu, sont crées par des moyens analogues à ceux que la nature nous donne. Mais l'action des aldéhydes sur eux-mêmes ou sur les phénols, nous ouvre de nouveaux horizons.

Résine d'Aldéhyde de Wurtz. — L'aldéhyde $CH^3—CHO$ traité par l'acide chlorhydrique forme un composé de passage.

$$CH^3—CH\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$

qui réagit sur une molécule d'aldéhyde pour fournir l'aldol avec régénération de l'acide chlorhydrique, qui peut être regardé comme le corps jouant le rôle de catalysant :

$$CH^3—CH\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + CH^3—CHO = HCl + CH^3—CH(OH)—CH^2—CHO \text{ (aldol)}$$

deux molécules se sont soudées l'une à l'autre pour former l'aldol, à la fois aldéhyde et alcool.

Digitized by Google

Dans la distillation de cet aldol, il se sépare des résines produites par condensation de deux molécules d'aldol, ou de plusieurs molécules. Ces résines sont blondes ou brunes, suivant l'action de la chaleur. Une température de 60° suffit pour modifier certains échantillons d'aldol : il devient insoluble et quelquefois durcit par le refroidissement comme du verre [1]. — Ces expériences sur l'aldol de WURTZ présentent un certain intérêt, car nous savons aujourd'hui produire économiquement l'aldéhyde et les aldéhydes en général par des méthodes avantageuses.

Ainsi, d'après DONY-HÉNAULT on peut, par électrolyse de l'alcool, transformer quantitativement ce dernier en aldéhyde :

$$CH^3.CH^2.OH + O = CH^3CHO + H^2O$$

Le potentiel anodique par rapport à l'hydrogène variait dans les différentes électrolyses de 0,7 à 0,9. Avec une anode fraîchement platinée, on a constaté 0,37.

L'acide éthylsulfurique ne se produit qu'à une tension plus élevée de l'anode. (*Mois scientifique*, 1900, n° 2, page 254). D'après SABATIER, (*Rev. Gén. Chimie*, 24 décembre 1905) les vapeurs des alcools primaires arrivant en contact du cuivre, vers la température de 300°, y sont nettement scindées en aldéhydes et hydrogène, qui sort de l'appareil. De même les alcools secondaires sont dédoublés en hydrogène et acétones. C'est une méthode très avantageuse. Les aldéhydes propylique, isobutylique, isoamylique, sont ainsi obtenues pures avec facilité (*Rev. Gén. Chim.*, 24 décembre 1905). Enfin, MM. JONAS, DESMONTS, DUSBOSC et DEGLATIGNY viennent tout dernièrement de bréveter le mode suivant. Ils produisent l'aldéhyde, en suivant les indications de KUTSCHEROFF (*Dict. de Wurtz*, 2e suppl., acétylène, page 86). L'acétylène se combine facilement avec les sels mercuriques en solution aqueuse, en formant des produits blancs, insolubles dans le dissolvant. Ces combinaisons se décomposent à la température ordinaire, mais beaucoup plus rapidement à chaud en donnant naissance à l'aldéhyde éthylique et en régénérant le sel mercurique ; de sorte qu'une quantité très faible de ce sel pourrait hydrater des quantités indéfinies d'acétylène.

L'acide sulfurique étendu (D = 1,32) transforme à froid l'aldol en un corps blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, dont on peut, quoique difficilement, isoler deux composés distincts, fusibles l'un vers 70°, l'autre à 80°. (LOBRY de BRUYN).

RÉSINES FORMÉES PAR LES ALDÉHYDES ET PHÉNOLS.

D'après les travaux de M. BAEYER et ses élèves, 1 moléc. d'aldéhyde agissant sur 2 mol. de phénol en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique, donne naissance à un corps dont la composition correspond à 1 mol. d'aldéhyde unie à 2 moléc. de phénol, avec élimination de 1 mol. d'eau, tel que :

$$CH^3—CH\begin{cases} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH. \end{cases}$$

L'α-naphtol se combine avec l'aldéhyde benzoique pour former un benzylidène di-α-naphtol, corps blanc, pulvérulent :

$$C^6H^5—CH\begin{cases} C^{10}H^6.OH(\alpha) \\ C^{10}H^6.OH(\alpha). \end{cases}$$

Les aldéhydes aromatiques agissent aussi sur les phénols polyatomiques, en présence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique ; par exemple, l'aldéhyde benzoique forme avec la résorcine une benzylidène résorcine $C^{26}H^{20}O^4$, *résine incolore*, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine fusible à 330° en se décomposant. (MICHAEL, *Am. Journ.* 5, 340 et *Dict. de Wurtz*, 2e suppl. Aldéhydes 161).

Résines de Kleeberg. — L'aldéhyde méthylique agit sur le phénol, la résorcine, le pyrogallol en présence de l'acide chlorhydrique concentré, en donnant des produits

1. Conférences faites à la Société chimique, 13 décembre 1883, par A. WURTZ.

Digitized by Google

insolubles dans les alcalis, dont la purification n'a pas été possible. L'acide gallique fournit un meilleur résultat. A 20 gr. de cet acide dissous dans l'eau chaude on ajoute 40 cc. de formol du commerce, puis de l'acide chlorhydrique, jusqu'à production d'un trouble. Par refroidissement, il se dépose une *résine brune* et un composé amorphe, incolore, très peu soluble dans l'eau et alcool. C'est un acide $C^{16}H^{12}O^{10}$.

$$2(C^7H^6O^5) + 2CH^2O = 2H^2O + C^{16}H^{12}O^{10}.$$

Il donne avec la phénylhydrazine un sel cristallisé.

$$C^{16}H^{12}O^{10}.2C^6H^5.Az^2H^3;$$

d'où l'acide amorphe est reprécipité par HCl ; il devient cristallisé par une ébullition prolongée avec l'alcool.

L'ébullition de la solution ammoniacale de l'acide en précipite le sel cristallisé rougeâtre $C^{16}H^{12}O^{10}$. AzH^3. (*Bull. Soc. Chim.* 5 avril 1892, page 305).

Cette action indiquée par KLEEBERG est le point de départ des nouvelles résines obtenues actuellement. TRILLAT indique que la condensation de l'aldéhyde formique et des phénols en présence d'agents de condensation très violents (acide sulfurique concentré, etc.), donne en général des produits amorphes, résineux, qui sont insolubles dans tous les réactifs et dont quelques-uns ont l'apparence de la cellulose.

Non seulement les phénols réagissent avec l'aldéhyde formique, mais aussi certains hydrocarbures. L'action du formol à 40 % sur le benzène a été mise en lumière par M. NASTUKOF. Si à un mélange de 1 vol. de formol avec 2 vol. d'acide sulfurique concentré, on ajoute 2 vol. de benzène, on obtient un *corps amorphe* jaune clair de phényl-formol.

GENVRESSE a obtenu des produits d'addition en combinant molécule à molécule, l'aldéhyde formique avec le caryophylène, le clovène et le cadinène (*Rev. Gén. Chim.* 22 janvier 1905, page 28).

Gomme laque artificielle Blumer. — Il emploie un oxyacide organique, tel par ex. : l'acide tartrique, comme agent de condensation, à l'état de solution saturée de formol, puis il élève la température du mélange réagissant obtenu avec le phénol ou l'α-naphtol, jusqu'au point d'ébullition. Il se forme alors des produits résineux solides, analogues à la laque.

Ex. I. — On charge une chaudière double, spacieuse, à revêtement de plomb, de 155 kg. acide tartrique du commerce, et de 150 kg. formol à 40 %. On chauffe doucement et l'acide se dissout complètement ; puis, on ajoute 195 kg. de phénol à 100 % et on continue un chauffage modéré, jusqu'à ce que la réaction commence ; réaction qui pendant dix minutes environ, maintient tout le contenu de la chaudière en vive ébullition. La réaction terminée, la résine surnage sous forme de masse huileuse ; on l'enlève alors et on la verse dans l'eau chaude où elle est purifiée par cuisson, (après addition d'un peu d'ammoniaque), du phénol et formol qui y adhèrent en petite quantité.

Versée dans l'eau froide, elle se fige immédiatement et se solidifie en lames blanches analogues à la laque naturelle.

Ex. II. — Avec l'α-naphol, on emploie 155 kg. d'acide tartrique dans 150 kg. d'une solution de formaldéhyde et on ajoute 290 kg. de α-naphtol. La réaction est très violente et il se forme à la surface une résine rouge qui durcit rapidement. On traite comme ci-dessus, mais cette résine ne se fond pas sous l'eau.

On a ainsi la combinaison de 3 mol. phénol à 3 mol. formol avec séparation de 2 mol. d'eau et de formule :

$$C^{21}H^{20}O^4$$

De même pour d'autres acides organiques ; mais il faut les employer en grande quantité, autrement ils donnent naissance aux produits huileux connus, non susceptibles d'application industrielle. On obtient avec les acides inorganiques, les mêmes produits de condensation ; il faut pour cela affaiblir la réaction. On mélange l'acide étendu avec le phénol, on chauffe, on ajoute le formol en petite quantité, puis la réaction se produisant, on ajoute le formol par petites portions de manière que la masse reste toujours en ébullition. (*Rev. des Prod. Chimiques,* 15 mars 1904).

Digitized by Google

Résine transparente de De Laire. Br. 361539, 8 juin 1905, publié le 31 juillet 1906.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur le produit brut de la condensation des phénols avec le formol, l'aldéhyde et autres, il s'élimine une certaine quantité d'eau et il se forme des produits résineux, capables de remplacer le succin, copal, gomme laque, leurs propriétés étant analogues aux produits naturels.

Il faut quelques précautions. Cette condensation peut être faite en suivant les méthodes connues (*Berichte deutsche Chem. Gesell.*, *19*, 3004; *25*, 3477; *27*, 2411), en employant soit les agents acides, soit les agents alcalins.

On a trouvé qu'on peut même l'effectuer en combinant directement l'aldéhyde et le phénol, par chauffage en autoclave.

On peut employer simplement comme agent de condensation, l'acide chlorhydrique, que l'on fait agir, soit gazeux, soit liquide. Le produit de la réaction est alors lavé à l'eau, jusqu'à ce qu'on ait éliminé les substances n'ayant pas réagi : on peut alors utiliser directement ces résines pour la condensation par la chaleur, sans avoir besoin de séparer les alcools-phénols formés et autres corps qui prennent naissance avec eux pendant cette réaction.

Ces premiers produits de condensation directement utilisables sont généralement amorphes, demi-durs et de consistance cireuse: on applique à cette masse amorphe des méthodes de dissolution appropriées car on constate qu'elle contient des individus chimiques cristallins, parmi lesquels, l'alcool-phénol semble être prépondérant.

Quand les réactions ont bien marché, la masse obtenue ne doit pas contenir de corps de polymérisation, ou du moins en contient peu.

Pour effectuer la résinification du produit ainsi obtenu et bien lavé, il suffit de le chauffer à l'air libre, comme il va être expliqué, à des températures supérieures à 100°. La durée du chauffage de la masse préalablement fondue varie suivant la température; par ex.: 1/2 heure, vers 150° et seulement une dizaine de minutes vers 200°. Dès le commencement du chauffage, il se produit une coloration marquée, puis on observe une élimination de vapeurs d'eau, jusqu'à ce qu'enfin la masse opaque et assez fluide au début devienne visqueuse et transparente. Par refroidissement, on obtient un bloc brillant et transparent présentant l'aspect du succin, mais dont les propriétés physiques, couleur, dureté, solubilité, fusion, etc., varient suivant la nature, la pureté et les proportions de matières employées et aussi, suivant la façon dont cette première condensation aurait été conduite.

Ex. I.— On agite pendant quelque temps, 5 à 10 parties environ de formol à 40 %, 10 parties de phénol industriel distillé blanc et environ 10 parties d'acide chlorhydrique à 15 % de HCl réel.

Après avoir enlevé par lavage l'acide chlorhydrique et le phénol en excès, on obtient une masse plastique, que l'on chauffe à l'air libre ou en présence d'un gaz inerte, jusqu'à aspect de résine de pin fondue et qu'une prise d'essai ne se trouble plus par refroidissement et se solidifie rapidement.

En général, cela est obtenu après 1/2 heure de chauffage, jusqu'à 140°. Cependant, on peut aussi chauffer jusqu'à 200°, sans inconvénient; seulement le produit obtenu a une coloration légèrement brune.

Après refroidissement, la masse se prend en une résine dure dont la coloration varie du jaune au brun brillant, ressemblant au succin, transparente comme du verre et soluble dans l'alcool éthylique et méthylique, ainsi que dans les alcalis caustiques.

Ex. II. — 300 parties de crésol brut sont dissoutes dans 20.000 parties d'une solution de potasse caustique à 10 %, puis on y ajoute 300 parties d'aldéhyde formique commercial. Quand l'odeur du formol est à peu près disparue, on acidule jusqu'à réaction légèrement acide; il se forme un précipité qu'on lave à l'eau. Le produit brut ainsi obtenu est introduit dans un appareil de distillation dans lequel on fait le vide, en chauffant progressivement la masse jusqu'à une température voisine du point d'ébullition; on maintient le chauffage aussi longtemps qu'il y a élimination d'eau. On obtient alors par refroidissement, une masse dure, transparente, soluble dans l'alcool éthylique et alcalis caustiques.

Dans le 1er exemple, on peut aussi employer le vide ou une pression plus forte que la pression atmosphérique.

Digitized by Google

Nous ajouterons à ces actions du formol, celles résultant de sa réaction en présence de chaux ou de baryte, sur la phénacétylaldéhyde, la diphényllactone, etc., donnant lieu uniquement à des produits résineux. (*Rev. Gén. Chimie*, 20 septembre 1903, page 348).

L'acide nitreux réagissant sur le furfurol donne des produits résineux également.

Enfin, la Guanidine $AzH=C\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$ que l'on obtient facilement dans l'oxydation de la gélatine par le permanganate de chaux ou de baryte, est énergiquement attaquée en solution aqueuse concentrée, par l'aldéhyde ordinaire, dont une partie se trouve polymérisée. On obtient une masse résineuse (*Mois scientifique*, 25 juillet 1903, page 647).

Bien des réactions chimiques donnent lieu à des formations de résines, qui la plupart du temps, n'ont pas été étudiées au point de vue de l'application industrielle. Il y a cependant un grand intérêt à généraliser l'emploi des résines synthétiques, comme substitut de certaines résines naturelles.

La théorie du Grillage oxydant de la Pyrite de fer et de la Blende[1]

ET

Les nouveaux fours mécaniques de grillage

PAR M. P. TRUCHOT
Chef de Laboratoire à la Société Française des Pyrites de Huelva

---

LES FOURS MECANIQUES

DESCRIPTION. — PRATIQUE DU GRILLAGE

Les fours mécaniques pour le grillage des minerais sulfurés sont à l'ordre du jour. D'un excellent article paru sur le four Kauffmann, dans le journal « l'Engrais », nous citons le début qui, en quelques phrases nettes et précises définit absolument la question :

« L'emploi du four mécanique pour le grillage des pyrites a fait de tels pro-
« grès qu'il n'est pas téméraire de prévoir qu'il remplacera avant peu le four
« Malétra et autres à travail manuel.

« Introduit en France depuis quelques années, l'adoption du four mécanique
« fut lente, alors qu'aux Etats-Unis et en Allemagne, il devint rapidement d'un
« usage presque général ; cela tient surtout à ce que, dans les autres pays, on
« passa outre aux imperfections du début pour ne considérer que l'avantage de la
« suppression presque complète d'un main-d'œuvre nombreuse et toute spéciale.

« Depuis, de notables perfectionnements ont été apportés aux fours méca-
« niques et les usines françaises, sous l'impression des charges et des responsabi-
« lités que leur crée et leur créeront les lois ouvrières déjà en vigueur ou en
« préparation, sont amenées maintenant à envisager l'emploi des ces fours comme
« une obligation qui s'imposera à elles à brève échéance. »

En effet, depuis un certain nombre d'années, plusieurs tentatives ont été faites pour remplacer les fours de grillage de minerai menu, servis à la main, par des fours spéciaux, munis d'organes mécaniques, permettant, par une alimentation

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907, 10**, 1.

Digitized by Google

régulière de pyrite ou de blende, de supprimer complètement le râblage manuel, tel qu'il se pratique dans les fours à menu, type Malétra, Eichorn, etc., et d'obtenir cependant une désulfuration aussi parfaite.

La rareté et la cherté de la main d'œuvre aux Etats-Unis avaient fait chercher depuis longtemps une solution à ce problème, particulièrement dans la métallurgie du cuivre et du zinc où la désulfuration se faisait jusqu'alors par une chauffe oxydante au four à reverbère.

Les premiers fours mécaniques furent créés spécialement pour le grillage plus ou moins complet des minerais pyriteux, destinés à un traitement métallurgique ultérieur.

Dans ces fours, que nous ne décrirons que succintement, l'acide sulfureux était, en général, perdu et complètement inutilisé.

Furent ainsi créés :

En 1895 *le four Brown* (Fig. 1, 2, 3), qui n'est qu'un four à reverbère rectangulaire ou en forme de fer à cheval, comme celui construit pour la « Edgar Zinc C° », et à Collinsville (Illinois), pour la « Collinsville Zinc C° ».

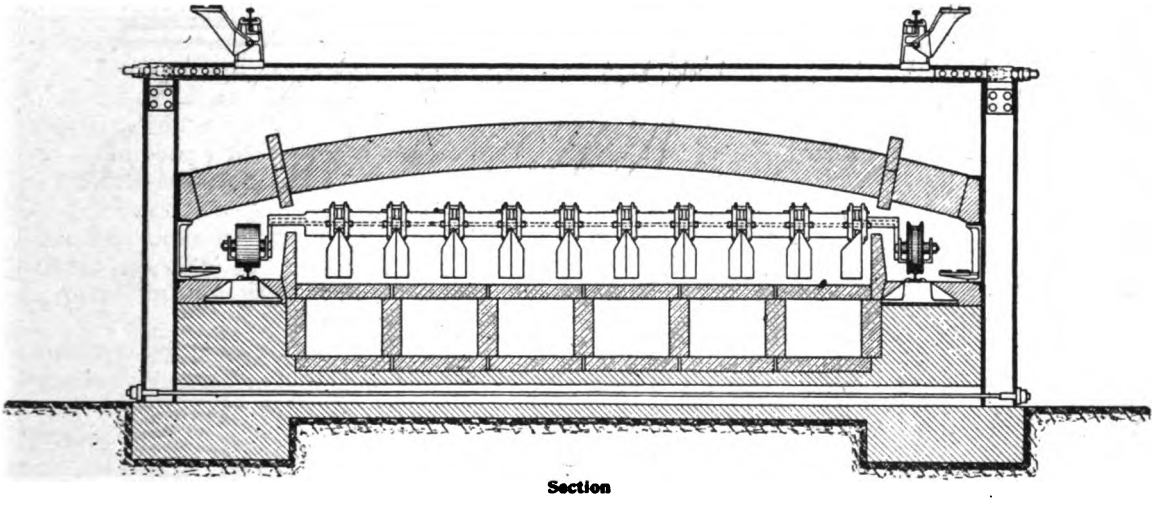


Fig. 1. — Four Brown (coupe).

Le four Brown ordinaire, rectangulaire, est (Fig. 1) constitué par un four à reverbère portant, de chaque grand côté de la sole, une murette. Entre cette murette et les côtés du four proprement dits, sont fixés deux rails sur lesquels roulent deux petits chariots portant un bras horizontal, perpendiculaire au grand axe du four, et muni de plaques métalliques ayant la forme de socs de petites charrues.

Ces lames métalliques brassent le minerai étendu sur la sole du four.

Les deux chariots sont mûs dans la direction du foyer à l'aide de deux chaînes sans fin, tournant sur deux couples de roues dentées, placées extérieurement, à chaque extrémité du four.

Les chariots râbleurs, après avoir parcouru leur trajet à l'intérieur du four, en brassant le minerai, remontent extérieurement et reviennent, sur deux rails semblables, à l'entrée du four.

Deux plaques de fer mobiles, placées à chaque extrémité, empêchent les entrées d'air froid tout en permettant aux chariots de pénétrer facilement dans le four.

Le nombre des foyers varie suivant la longueur du four et le type de minerai. Ordinairement il y en a un groupe de deux, opposés face à face. Lorsque les opérations ultérieures, nécessitent un refroidissement rapide du minerai (comme pour la chloruration), le sommet du four est converti en un plancher de refroidissement.

Le four de Brown peut aussi être construit de forme ovale ou en fer à cheval, comme à la « Edgar Zinc C° ». Les chariots râbleurs sont alors mis en mouvement

Digitized by Google

par un câble métallique sans fin, circulant dans un conduit intérieur sur des galets placés en nombre suffisant.

La largeur de ces fours est de 3 mètres pour les rectangulaires et 2 m. 40 pour les circulaires ; leur longueur, pour les rectangulaires, varie entre 18 et 36 mètres, et le diamètre extérieur des circulaires peut être de 15 mètres.

La surface exigée pour le grillage :

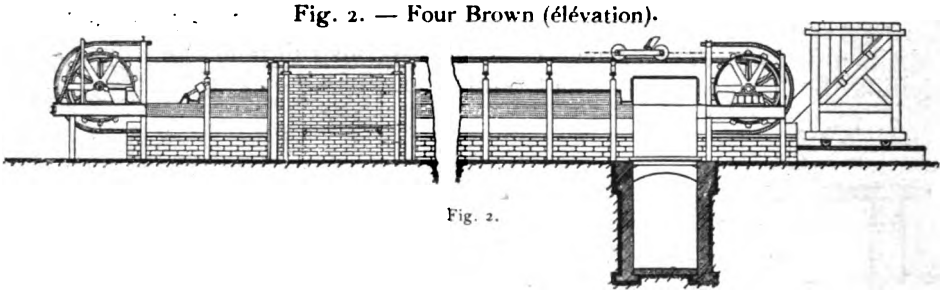
1° des minerais silicieux d'une teneur 0.5 à 3.5 % S est de 1 m² 20 à 1 m² 40 ;

2° des mattes contenant 18 à 20 % S est de 4 m² 20 lorsque leur teneur doit être abaissée à 4 % de S ;

3° des minerais sulfurés grillés pour la fusion est de 3 m² 16 ;

4° des concentrés de sulfures de fer pour le grillage de 35 à 45 % de S à 0.50 est de 5 m² 10 à 5 m² 57.

Fig. 2. — Four Brown (élévation).



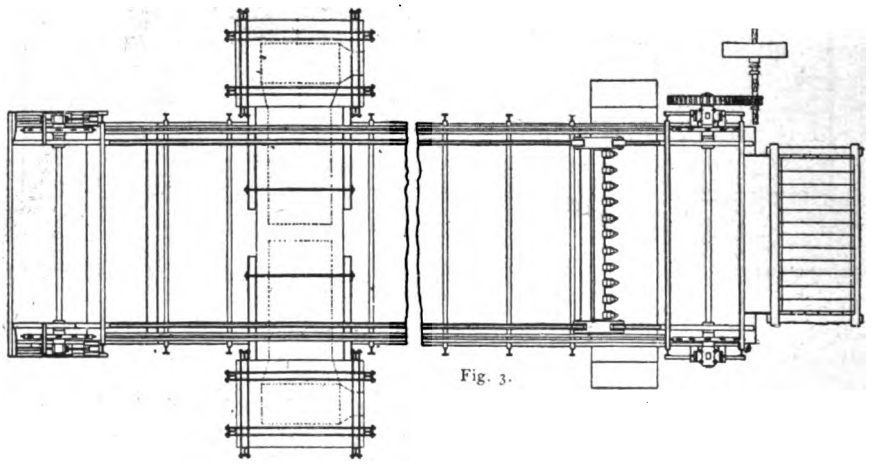


Fig. 3. — Four Brown (plan).

Vint peu après le four Kopp, dont la licence fut achetée par la « Lanyon Zinc et C° ».

Les métallurgistes furent d'abord contraints d'utiliser d'autres fours, en particulier les fours Pearce, Wethey, Zellwger, Davis et Coppeau, parmi lesquels les trois derniers sont encore utilisés.

Les procès soulevés, aux Etats-Unis, par les propriétaires du brevet Brown contre ceux du brevet Kopp, entravèrent pendant un certain temps les recherches sur ces types de fours. Fut alors appliqué, concurremment avec le four Brown, le *four de Brückner*. Ce four consiste en un cylindre horizontal en tôle de fer, garni de briques réfractaires intérieurement et tournant, sur des galets, autour de son axe, entre un foyer et un conduit de fumées. Le foyer peut être mobile.

Ce four peut contenir plusieurs tonnes de minerai. Le temps de grillage varie, suivant la nature du minerai, entre 4 et 24 heures.

Four White-Howell (Fig. 4). — Consiste en un long cylindre télescopique en tôle de fer, fait de plusieurs sections afin de faciliter son transport. Il est légèrement incliné sur son axe et tourne sur des galets entre un foyer fixe et le carneau des gaz.

Digitized by Google

La partie du four, proche du foyer, a un diamètre extérieur plus grand que l'autre extrémité, mais elle est garnie intérieurement de briques réfractaires de façon que son diamètre intérieur soit le même que celui de la partie étroite, laquelle est nue.

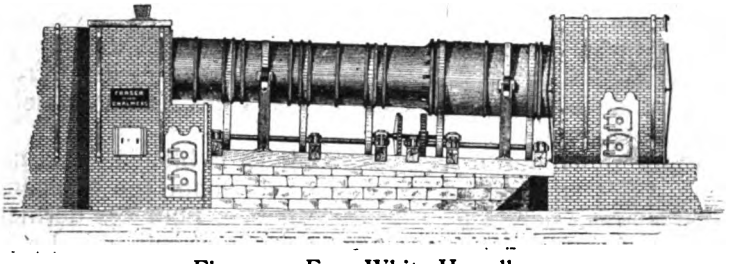


Fig. 4. — Four White Howell.

Des briques faisant saillie et disposées en spirales dans la portion proche du foyer favorisent l'oxydation en faisant s'élever et retomber le minerai pendant la rotation.

Dans l'autre partie du four, des chicanes en tôle jouent le même rôle.

Le four est alimenté à la partie supérieure par du minerai pulvérisé, amené par une vis d'Archimède.

Ce four est assez employé pour la chloruration des minerais d'argent destinés à l'amalgamation ou à l'épuisement à l'hyposulfite de soude.

Fours mécaniques circulaires. — La majeure partie des fours précédents avaient pour but principal, en diminuant la teneur en soufre des minerais, de faciliter, par cette oxydation, leur traitement métallurgique ultérieur. L'acide sulfureux produit pendant le grillage était totalement perdu.

Vinrent alors les fours mécaniques circulaires proprement dits, lesquels permirent, tout en supprimant une grande partie de la main-d'œuvre, d'obtenir un grillage raisonné, des gaz d'une composition constante (avantages sur le four Malétra) et d'utiliser, par suite, l'acide sulfureux produit pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Tous ces fours mécaniques (Mac Dougall, Klepetko, O'Brien, Herreshoff, Mayer, Kauffmann) se composent en principe :

1° D'une cuve cylindrique en tôle, doublée de briques réfractaires (parfois d'une enveloppe calorifuge), et munie d'une série de plaques circulaires en terre réfractaire, composant les cinq ou six étages du four.

2° D'un arbre central creux, ordinairement, à circulation d'air ou d'eau (Klepetko), et portant à chaque étage deux râbloirs pleins ou creux, en fonte, munis de palettes destinées à remuer la pyrite ou la blende.

3° D'un système automatique d'alimentation en minerai pour les divers fours (transporteur, vis d'Archimède, etc.) disposés en batterie.

4° D'un système d'entraînement automatique des résidus grillés.

Ces divers organes ont subi d'assez nombreuses modifications pratiques dans les fours actuellement connus, les plus intéressantes étant celles du four Kauffmann.

Ces fours ont de nombreux avantages :

1° Suppression d'une grande partie de la main-d'œuvre, deux ouvriers pouvant diriger 8 fours d'une capacité quotidienne minimum de 24 à 28 tonnes.

2° Grande régularité de marche et de grillage; la teneur en soufre ne dépendant plus exclusivement des soins apportés par l'ouvrier à son travail.

3° Suppression des entrées d'air irrégulières dues aux râblages intermittents sur chaque dalle du four Malétra.

4° Suppression complète, pour certains types de fours (Kauffmann), des poussières et obtention d'un acide, dans les chambres, absolument pur et limpide.

5° Possibilité de griller les poussières les plus fines grâce à certaines modifications permettant d'arrêter ces poussières.

6° Inutilité et suppression des tentatives, faites jusqu'ici, d'agglomérer les

Digitized by Google

poussières de pyrite à l'aide de diverses substances (chaux, sulfate ferrique, etc.).

7° Pour certains minerais difficiles à griller, diminution considérable de la quantité de combustible nécessaire au grillage.

Ainsi, à Butte et à Salt-Lake-City (Etats-Unis), on grille actuellement sans charbon, dans des fours mécaniques cylindriques, du minerai qui, avec une même teneur en soufre, dans un foyer isolé, avec un four à flamme, servi à la main ou mécaniquement, exigeait 15 à 20 % de charbon du poids du minerai.

Ces fours permettent de griller les pyrites de fer et les pyrites cuivreuses, sans consommation de combustible, comme dans les fours Maletra, sauf celui nécessaire à la mise en route.

Pour le grillage de la pyrite magnétique ou de la blende, il est nécessaire d'utiliser ces fours modifiés et munis d'un système de chauffage quelconque, avec carneaux de chauffe intercalés entre les soles. De même, pour ces derniers minerais, il faut une pulvérisation suffisante pour obtenir un bon grillage. La dimension des morceaux ne doit pas dépasser 1 mm. à 1 mm. 5 de côté.

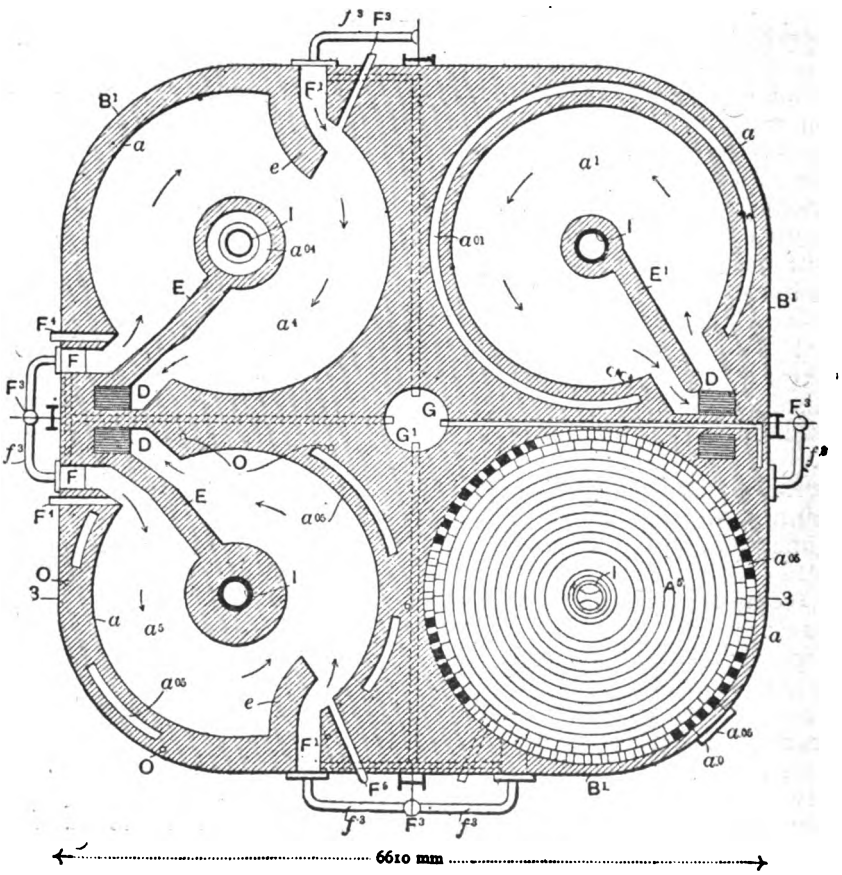


Fig. 5. — Four Mac Dougall.

Four Mac Dougall (Fig. 5 et 6). — Les frères Mac Dougall, de Liverpool, furent les premiers qui créèrent le type de four dont nous venons de donner les principes.

Des expériences heureuses, concernant le grillage de la pyrite, de la pyrite magnétique et de la chalcopyrite, mirent ce four en faveur. Malgré cela, le four Mac Dougall, premier modèle, fut abandonné à cause de la fonte qui s'altérait très rapidement à la haute température à laquelle elle était portée. L'arbre central était plein, ainsi que les râbloirs. De nombreuses modifications de ce four naquirent

Digitized by Google

alors, entre autres le Wright-Mac Dougall, le four O'Brien, le four Klepetko, le four Herreshoff, le four Kauffmann, etc.

Ce four est des plus usités aux Etats-Unis, tant pour le grillage métallurgique des minerais de cuivre (Anaconda Copper C°) que pour celui de la blende ou des minerais similaires.

Il est formé d'une cuve cylindrique en tôle, doublée de briques réfractaires.

La figure 5 représente 4 fours semblables accolés dans le but de diminuer les pertes de chaleur par rayonnement dans le grillage de la pyrrhotite. Cette installation fut faite à Sault-Sainte-Marie (Canada). Il y a cinq soles de grillage superposées, les 1re, 4e et 5e étant munies de carneaux de chauffage. Le four était chauffé par du gaz à l'eau qui, rentrant dans le four par F, arrivait au-dessous du foyer inférieur et s'enflammait au contact de la paroi chaude E. Les gaz de la combustion passaient circulairement dans le foyer, allaient ensuite par D dans le carneau de la 4e sole, de là passaient au-dessous de la 1re sole et s'échappaient ensuite.

Grâce à des cloisons transversales les gaz chauds sont forcés de circuler régulièrement dans tous les carneaux.

L'air nécessaire à la combustion entre par G. L'air nécessaire au grillage est introduit par O.

La tôle de fer constituant le four a 6 millimètres d'épaisseur.

Le dispositif de brassage du minerai est formé par un axe central portant des bras pouvant être changés.

L'installation de Sault-Sainte-Marie comprend un bloc de 4 fours, pouvant griller 36,3 tonnes de pyrite magnétique par 24 heures.

Les anciens fours Mac Dougall n'avaient que 1 m. 83 de diamètre, ceux de Herreshoff ont 2 m. 85 et ceux de Klepetko 4 m. 37.

Les fours en service à Sault-Sainte-Marie ont 3 m. 25 de hauteur, 3 m. 05 de diamètre.

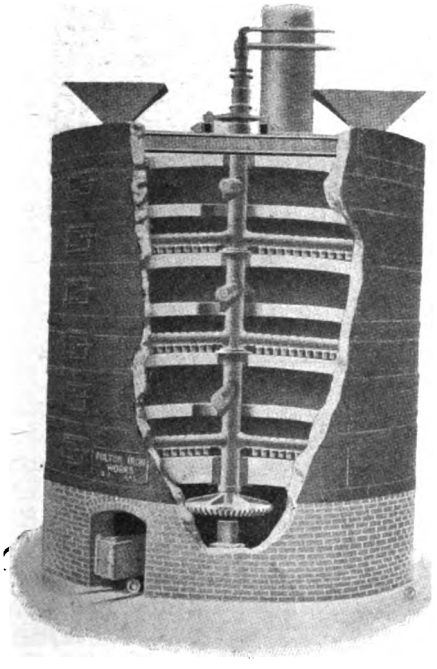


Fig. 6. — Four Wright Mac Dougall.

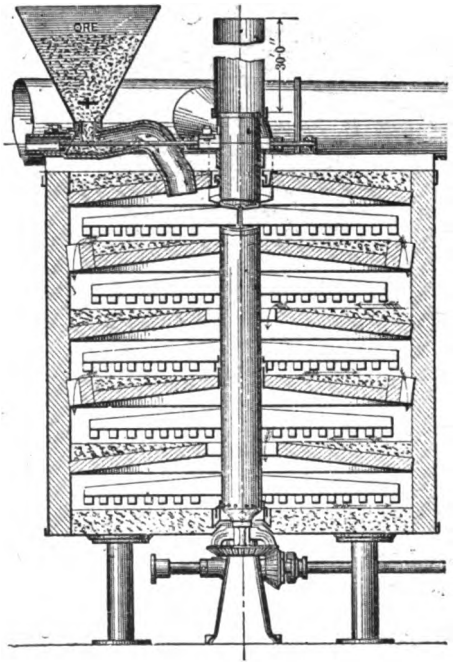


Fig. 7. — Four Herreshoff.

Four Wright Mac Dougall. — La modification du four Mac Dougall, faite par M. Wright (Fig. 6), comporte un refroidissement par l'eau, comme dans le four Klepetko.

Four Herreshoff (Fig. 7). — Le four Herreshoff, qui, comme nous l'avons dit,

Digitized by Google

est une modification du four Mac Dougall primitif, est formé, comme celui-ci, d'une cuve cylindrique en tôle, doublée de briques réfractaires et ayant un arbre central muni d'un certain nombre de bras horizontaux disposés à angle droit avec cet axe.

Sur chaque sole de grillage, lesquelles sont au nombre de 5, sont disposés 2 bras creux, en fonte, dans le prolongement l'un de l'autre, et portant des dents inclinées de telle façon que sur la sole de grillage supérieure le minerai est entraîné du centre vers la périphérie, d'où il tombe sur la 2e sole.

Les dents des râbloirs rectangulaires de cette dernière sole sont disposées en sens inverse, de manière que le minerai, arrivant par la périphérie, soit entraîné vers le centre, où il tombe par une ouverture annulaire, ménagée autour de l'arbre, sur la sole immédiatement inférieure et ainsi de suite.

La surface des ouvertures de passage périphériques et centrales est suffisante pour permettre aussi aux gaz du grillage de se dégager facilement.

L'arbre central, qui sert d'axe de rotation, a un diamètre de 0 m. 35. Il est creux, de façon que l'air puisse le traverser. Le tirage est facilité par une cheminée placée au-dessus.

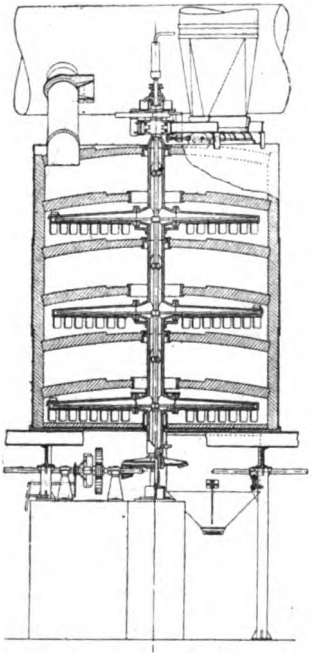


Fig. 8. — Four Klepetko.

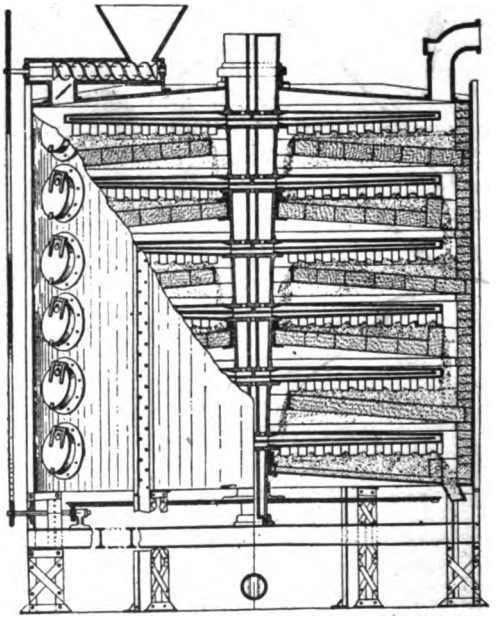


Fig. 9. — Four O'Brien.

Dans ce four, comme nous le verrons plus loin, le système d'attache des bras à l'axe rotatif est très défectueux et constitue un des points faibles de ce système.

Chaque bras pèse environ 50 kgs. Il en est fait une assez forte consommation.

Le minerai sulfuré, comme dans toutes ces installations, est amené automatiquement.

Four Klepetko (Fig. 8). — Le four Klepetko a un volume beaucoup plus grand que les précédents.

A Butte (Montana), le four Klepetko, primitivement exécuté, avait 8 soles de grillage. L'axe central était refroidi par l'air et supportait 8 bras massifs venus de fonte. Les râbloirs devenaient tellement chauds qu'ils se déformaient. Le refroidissement par l'air étant insuffisant, on a installé actuellement le refroidissement par l'eau. On emploie 90 à 100 litres par minute pour avoir, à la sortie, de l'eau à 80° C.

Digitized by Google

Le four Klepetko actuel a 6 soles de 4 m. 35 de diamètre et 2 râbloirs à chaque sole, chaque bras faisant 60 tours par heure.

Les palettes des râbloirs de l'étage supérieur durent 25 à 30 jours; celles de la 6e sole 6 à 8 mois. Les gaz s'échappent du four à la température de 315° C. Pour une batterie de 6 à 8 fours il faut 3 ouvriers et un surveillant pour 3 batteries (Butte). A Salt Lake Cy, on emploie pour une batterie de 8 fours, 2 hommes et 2 aides. Le grillage se fait sans charbon. Ces fours produisent de 6 à 8 % de poussière.

Four O'Brien (Fig. 9 et 10). — Ce four, dérivé comme les autres du four Mac Dougall primitif, présente aussi, comme la plupart d'entre eux, deux types particuliers : l'un destiné au grillage de la pyrite, de la chalcopyrite et des minerais semblables; l'autre comportant des soles de grillage et des carneaux de chauffage alternés, pour le grillage de la pyrite magnétique, de la blende et autres minerais sulfurés plus réfractaires.

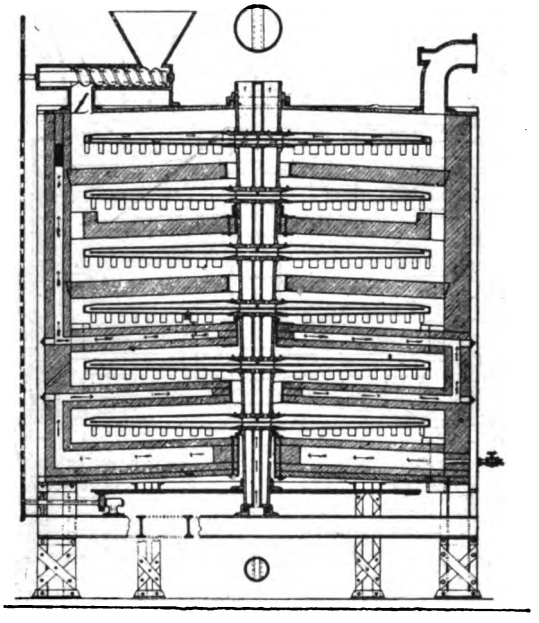


Fig. 10. — Four O'Brien

Il est composé, semblablement aux autres fours, d'un cylindre en tôle, doublé de briques réfractaires et muni d'un axe central, portant des bras refroidis par un courant d'air.

Les bras sont maintenus par une clavette, le changement en pleine marche en est donc assez difficile.

Les dents de ces râbloirs font progresser le minerai sur les différentes soles, comme ordinairement, de la périphérie au centre et *vice-versa*.

Chaque sole de grillage a deux portes situées vis-à-vis l'une de l'autre.

Une échelle formée de tuyaux en fer et supportée par l'enveloppe extérieure du four permet le refroidissement par l'eau si on le désire. Elle passe près de chaque série de portes.

L'autre type de four est muni de chambres de chauffe circulaires, destinées à fournir la chaleur étrangère nécessaire au grillage des minerais réfractaires (blende, pyrrhotite, etc.).

Il y a un carneau de chauffe sous chacune des trois soles inférieures de grillage.

Entre les briques réfractaires et la tôle de fer extérieure, il y a un garnissage en substances non conductrices, composé d'environ 30 millimètres d'épaisseur d'un mélange d'amiante et de magnésie comprimé (85 % de magnésie). Cet isolant équivaut à une épaisseur de brique de 230 millimètres.

Four Kauffmann (Fig. 11). — Ce four, qui a été fort bien étudié par son auteur, se compose comme ses congénères d'une cuve en tôle de fer doublée de

Digitized by Google

briques, et de 5 soles de grillage en terre réfractaire. Il a 3 m. de diamètre et 3 m. 50 de hauteur.

Le minerai sulfuré pulvérisé est introduit par une trémie de chargement, soit au moyen d'une vis distributrice, soit au moyen d'une tige possédant un mouvement de va-et-vient obtenu par un excentrique.

Le minerai arrive d'une façon continue et réglable sur la sole supérieure (N° 7) du four, sur laquelle les deux bras du râbloir, portant des dents inclinées, venues de fonte, l'entraînent vers la périphérie d'où il tombe sur la sole de grillage suivante.

Fig. 1.

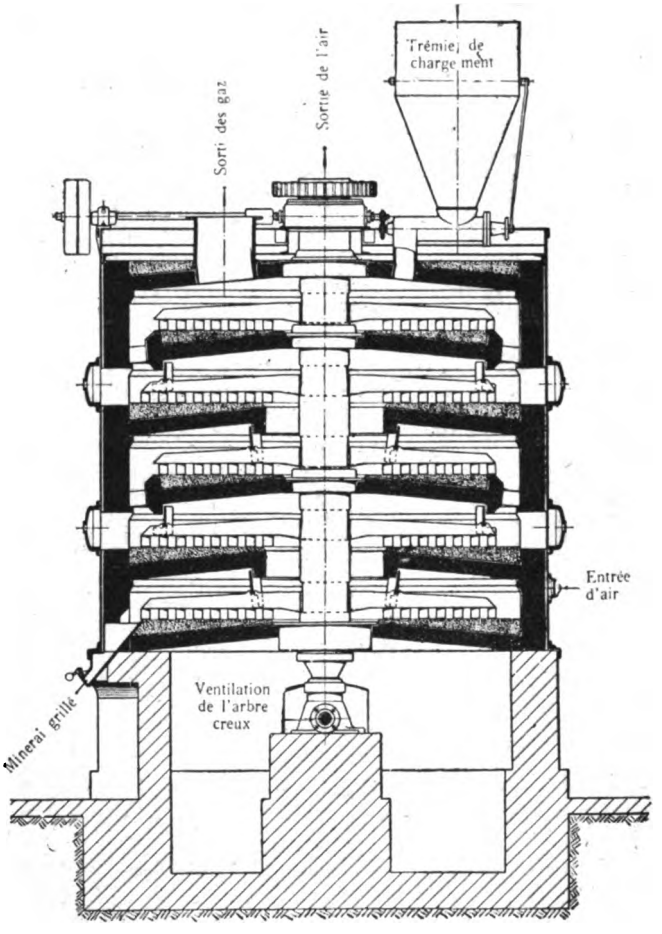


Fig. 11. — Four Kauffmann.

Sur cette sole, le minerai, grâce aux dents des râbloirs disposées en sens inverse des précédentes, suit une marche contraire et tombe au centre, dans un espace annulaire régnant autour de l'arbre de rotation.

Un des progrès marquants réalisé dans ce four est le *mode d'attache des râbloirs* avec l'axe central. Ce dispositif est beaucoup plus avantageux et beaucoup plus pratique que celui adopté dans tous les fours Mac Dougall, Herreshoff, etc.

Dans ce dernier, par exemple, le râbloir repose uniquement sur l'arête *a* de l'arbre creux et s'emboîte, grâce à un petit rebord *b*, dans l'encoche correspondante (Fig. 12).

Au point de vue du refroidissement des bras cette disposition est évidemment défectueuse car le contact se réduit à deux points. De plus, le bras travaillant surtout sur ces deux points s'use plus facilement et devient par suite plus fragile, contrairement au dispositif Kauffmann, où le bras est pris *complètement* dans

Digitized by Google

toute la section de l'arbre, et est maintenu par deux petites encoches (Fig. 13) qui lui assurent une stabilité parfaite et un refroidissement régulier par suite du contact intime existant entre les deux parois.

La résistance de la fonte est ainsi considérablement augmentée.

Ce mode d'attache permet un remplacement facile et rapide de ces râbloirs. Un simple mouvement latéral, suffisant à les dégager des deux encoches, sans que cette manœuvre amène un refroidissement préjudiciable du four ou de la batterie de fours et le serrage du bras dans son logement étant déterminé par *la rotation, même de l'arbre*. Comme nous l'avons dit, le minerai suit une marche alternativement inverse, du centre à la périphérie et de la périphérie au centre, pour sortir enfin de la sole inférieure par un couloir incliné, muni d'un clapet automatique empêchant les rentrées d'air.

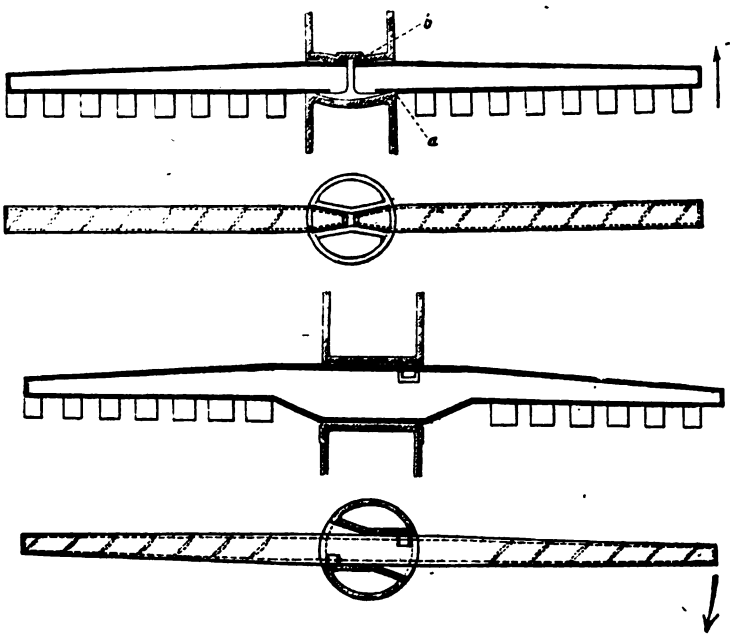


Fig. 12 et 13. — Rabloirs et leur mode d'attache.

L'axe central ainsi que les râbloirs sont creux et, contrairement au four Herreshoff, l'air, au lieu d'être aspiré par un tirage naturel, y est refoulé au moyen d'un ventilateur dans la proportion *désirée et nécessaire* pour refroidir suffisamment l'arbre et les râbloirs et prolonger ainsi d'une manière efficace leur durée, en empêchant leur sulfuration.

L'air nécessaire au grillage entre sur la sole inférieure par quatre ouvertures disposées à la surface du four et munies de soupapes réglables. Il se meut en sens inverse de la marche du minerai, de la périphérie au centre, et sort à une température moyenne de 250° C.

Un dispositif spécial d'écrans en amiante, placés au-dessus des carneaux périphériques et centraux, permet de supprimer l'entraînement de la plus grande partie des poussières, quoique l'ensemble des fours soit en communication permanente avec un système quelconque de chambres à poussière.

Par l'emploi de ces fours Kauffmann et de leurs divers dispositifs d'ensemble, en brûlant 3.000 à 3.500 kgs par four et par 24 heures, on peut obtenir de l'acide sulfurique absolument incolore et limpide, avec une désulfuration aussi parfaite qu'avec les fours Malétra, (1 à 1,5 % de soufre dans les résidus pour des pyrites ne contenant que peu de soufre inexpugnable).

Le système d'alimentation du minerai pulvérisé (dont les dimensions sont de 5 mm. pour la pyrite de fer ou la pyrite cuivreuse) est variable. Tantôt à l'aide d'une vis distributrice (Fig. 14), tantôt, pour les minerais un peu plus durs (en

Digitized by Google

grains de 8 mm.), à l'aide d'une trémie dont l'ouverture est alternativement ouverte et fermée par une glissière mue au moyen d'un piston (Fig. 15). Le mouvement du piston est obtenu à l'aide d'une manivelle invariable dans son mouve-

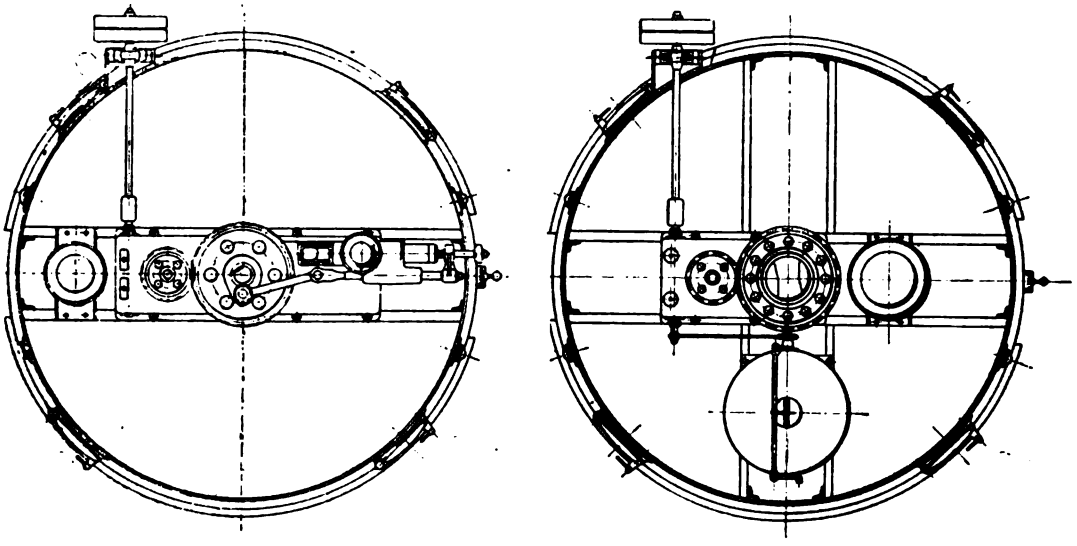


Fig. 14 et 15. — Mécanisme d'alimentation des fours.

ment, la course du piston pouvant être réglée à volonté au moyen d'un appareil multiplicateur.

La commande du mouvement se fait par la partie supérieure de l'arbre central

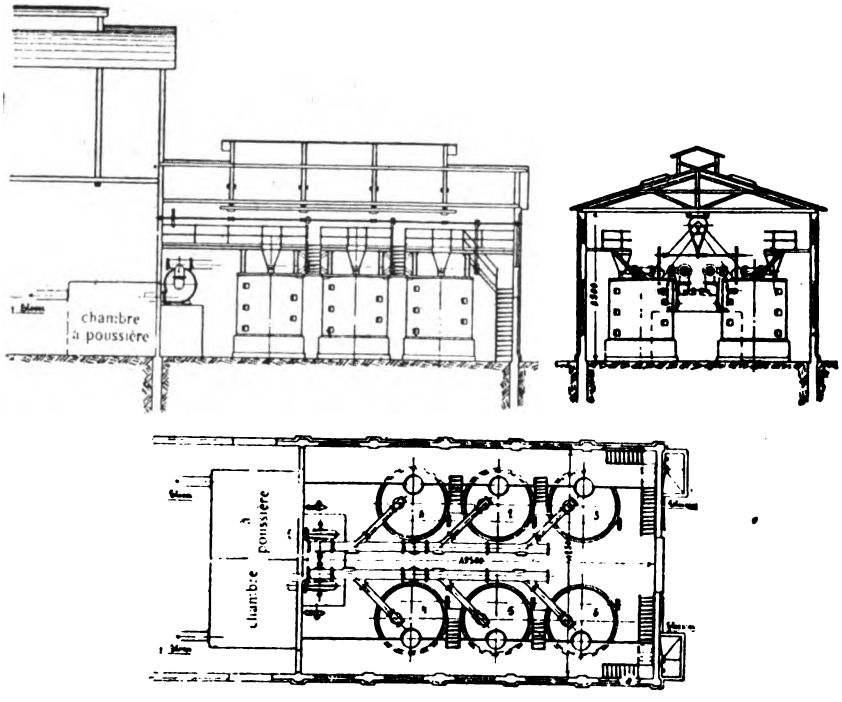


Fig. 16. — Installation de grillage de la Erzrostgesellschaft de Cologne.

au moyen d'un engrenage actionné par une vis hélicoïdale, renfermée dans une boîte en fonte, remplie d'huile, et située au-dessus du four.

Digitized by Google

La force nécessaire minima est de 0,5 H.P. par four.

Deux ouvriers peuvent facilement surveiller une batterie de 8 à 10 fours.

Chacun de ces fours peut former une batterie de 6, 8, 10 fours, dont les conduites de gaz sulfureux se rendent dans un grand carneau général collecteur des gaz, lui-même en relation avec les chambres à poussière.

Cet arrangement en série de plusieurs fours mécaniques est très pratique.

La surveillance en est très facile en ce qui concerne l'alimentation en minerai et l'expulsion des résidus; pour cela, un homme suffit pour le travail de 10 heures.

La figure 16 représente la disposition excellente qu'a adoptée la « Erzrost-Gesellschaft », de Cologne, dans le groupement industriel des fours Kauffmann.

La capacité moyenne de ces fours a l'avantage de permettre l'emploi d'organes mécaniques de moyennes dimensions, plus faciles à manier, moins coûteux et comportant moins de sujets de rupture ou d'accident.

De plus l'installation d'un groupe de 6, 8 ou 10 unités donne une plus grande souplesse de travail que l'emploi de 3 ou 4 unités de capacité supérieure, moins maniables et plus délicates à arrêter, surtout en ce qui touche la marche des chambres de plomb.

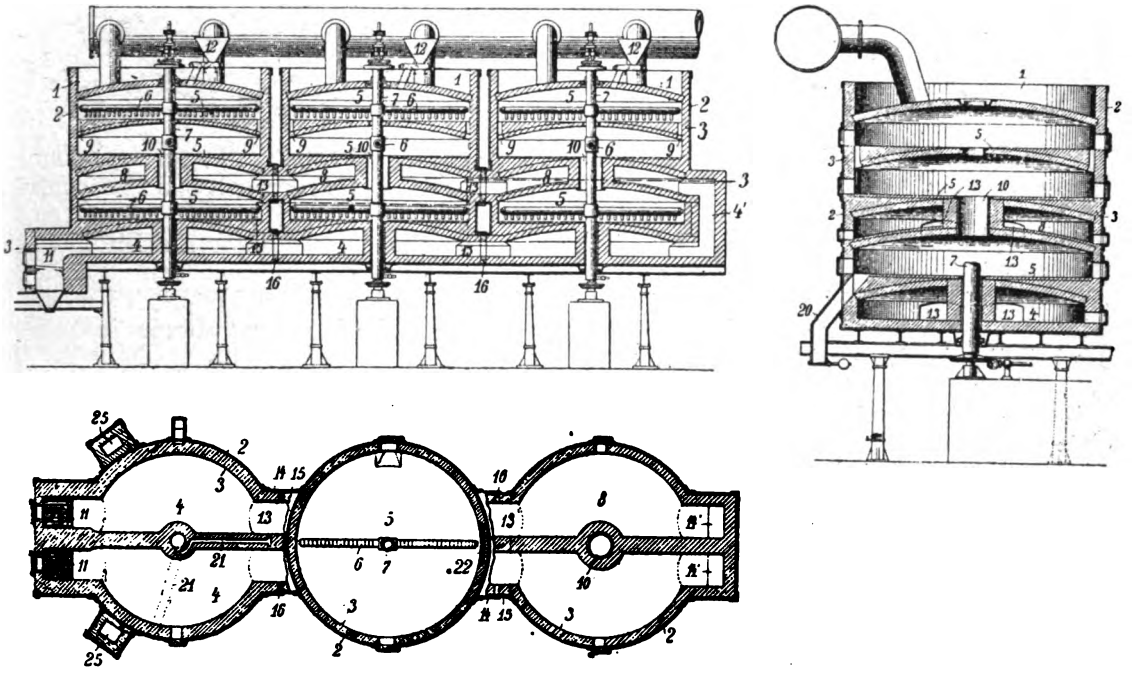


Fig. 17. — Four Meyer.

Four Meyer (Fig. 17). — Le dispositif de cet inventeur consiste à supprimer les batteries de fours accolés, en groupant les fours en une seule rangée, unis comme des éléments distincts par des fermetures métalliques qui compensent les dilatations.

Ce système de fermeture est télescopique; il est utilisé également pour le raccordement des carneaux de circulation des gaz chauds.

Les fours de grillage 1 (Fig. 17) sont chauffés par un seul foyer, en général suffisant pour la batterie.

Chaque four séparé est entouré d'un ouvrage en maçonnerie (3), garni d'une enveloppe métallique et contient plusieurs soles de grillage (5) étagées les unes au-dessous des autres. Sous les deux soles inférieures se trouvent deux carneaux de chauffe (4 et 8) qui sont réunis l'un à l'autre, à la fin d'une rangée, par un canal (4).

Un axe central et des râbloirs creux agitent le minerai sur les soles.

Le produit à griller est introduit par les trémies (12), il circule de sole en sole par les ouvertures (9 et 17) et est expulsé par les sorties (20). Les foyers sont en bas

Digitized by Google

de la partie antérieure des fours (11-11). Les gaz de la combustion arrivent dans les carneaux circulaires (4) lesquels sont réunis par des conduits (13) formés de parties télescopiques (15-15), scellés à l'intérieur par un produit réfractaire.

Les carneaux (8) sont réunis de même façon.

Les gaz de la combustion s'échappent en (25). Pour le chauffage préalable de l'air on dispose sur le côté de chaque sole des conduits (21) par où l'air est aspiré, puis refoulé chaud dans les soles inférieures par les ouvertures (22).

La circulation du minerai dans ces fours est absolument semblable à celle des fours précédents.

Ce dispositif nous paraît plus compliqué que les autres sans pour cela donner d'avantages marqués en ce qui concerne la marche et l'isolement de chacun de ces fours.

REVUE ANNUELLE DE PHARMACIE[1]

PAR LE Dr AD. GILLOT
Licencié ès sciences.

4° RECHERCHES ANALYTIQUES ET TOXICOLOGIQUES.

Le procédé de MM. W. E. MATHEWSON et J. W. CALVIN (*Am.*, *36*, 113) pour doser l'*eau oxygénée*, est basé sur la propriété que possède ce corps de se combiner avec les composés solubles de Ti pour donner un composé coloré en jaune foncé. A cet effet, on fait dissoudre 2 gr. de sulfate de ferroammonium et on ajoute une solution concentrée de sulfate d'ammonium, un peu d'acide phosphorique et 5 cc. d'une solution titanique (solution de sulfate de Ti et de K) comme indicateur. On ajoute ensuite l'eau oxygénée fortement diluée jusqu'à coloration jaune persistante.

Pour déceler l'*ozone*, MM. FR. FISCHER et H. MARX (*B.*, *39*, 2555) se servent d'un papier imprégné d'une solution de tétraméthyldi-p-diaminodiphénylméthane. Ce papier réactif devient violet sous l'influence de l'ozone, tandis qu'il prend une coloration jaune paille avec un composé oxygéné de l'azote et se colore en brun sale avec un mélange des deux corps précédents. Cet essai doit être fait avec du papier humide, car les réactions sont différentes avec le papier desséché.

M. A. DESMOULIÈRE (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 294) signale certaines causes d'erreur dans le dosage des *soufres* urinaires.

D'après M. K. KUPTSCHE (Ж., 121) la détermination de l'*acide sulfureux* dans les vins, consiste à oxyder SO^2 au moyen du brôme et à doser ensuite l'acide sulfurique formé. De la différence de la quantité totale de l'acide sulfurique avant et après l'oxydation, on déduit la quantité de l'acide sulfureux.

Pour doser de petites quantités d'*acide sulfurique*, M. G. BRUHNS (*Fr.*, *45*, 573), traite le liquide par le chromate de baryum mis en suspension et on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré. Au bout d'une 1/2 h. et après agitation, le liquide coloré en jaune par le chromate dissous est rendu alcalin et filtré. On ajoute au filtrat de l'iodure de K et de l'HCl et on titre avec le thiosulfate en présence de l'empois d'amidon. Le nombre de centimètres cubes employé, multiplié par 1,78 donne la valeur en mgr. de H^2SO^4.

La méthode de M. KEMPF (*B.*, *38*, 3963) pour doser l'oxygène actif dans les *persulfates*, consiste à décomposer l'acide oxalique par le peroxyde d'argent Ag^2O^2 qui se forme quand on mélange des solutions de persulfates et de nitrate d'Ag entr'elles. Pour cela, on ajoute à une quantité déterminée de persulfate une solution au 1/10 d'acide oxalique en excès et de l'acide sulfurique renfermant un peu de Ag^2SO^4 dissous, et après un court chauffage, on titre l'excès d'acide oxalique par le permanganate.

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907**, **10**, 33.

Digitized by Google

Pour déterminer quantitativement l'*acide nitrique* et les *nitrites*, MM. J. MEISENHEIMER et Fr. HEIM (*B.*, *1905*, *38*, 3834), mesurent le volume de bioxyde d'Az dégagé dans la réaction : $HAzO^2 + HI = AzO + I + H^2O$. A cet effet, on emploie un ballon fermé par un bouchon muni d'un entonnoir à robinet, d'un tube abducteur pour faire passer dans l'appareil un courant de CO^2 privé d'air et d'un tube abducteur qui conduit le gaz dégagé dans un eudiomètre rempli de lessive de soude. On verse par l'entonnoir de l'iodure de K et de l'HCl, on chauffe d'abord modérément et à la fin de la réaction on chauffe à l'éb. jusqu'à ce que le dégagement soit terminé. Pour l'acide nitrique la réaction devient : $HAzO^3 + 3FeCl^2 + 3HCl = AzO + 3FeCl^3 + 2H^2O$ et l'opération a lieu comme la précédente.

Une autre méthode de dosage des *nitrites* et des *nitrates* est celle de M. BUSCH (*B.*, *39*, 1401), qui oxyde les nitrites en nitrates en les chauffant à 70°, avec l'eau oxygénée, et précipite ensuite l'acide nitrique formé par une solution d'acétate de nitron. Pour évaluer l'acide nitreux en présence de l'acide nitrique, il dose d'abord l'acide nitreux au moyen du permanganate dans une moitié du liquide et dans l'autre moitié, après transformation de l'acide nitreux en acide nitrique par H^2O^2, on détermine la quantité totale de nitrate par précipitation avec l'acétate de nitron et par différence on obtient la quantité correspondante de nitrate.

M. BUISSON (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 289) montre que le procédé de dosage de l'ammoniaque dans les eaux au moyen du réactif de NESSLER est inexact, parce que l'ammoniaque n'est pas précipitée en totalité et qu'enfin la méthode colorimétrique ne vaut pas mieux pour la même raison.

M. G. F. JAUBERT (*C. r.*, *1905*, *141*, 1233) a établi par ses expériences que l'acétylène réagit énergiquement sur l'acide iodique anhydre et le réduit quantitativement suivant l'équation : $I^2O^5 + C^2H^2 = I^2 + 2CO^2 + H^2O$ et il fait remarquer avec raison qu'on pourrait être induit en erreur sur la présence de l'*oxyde de carbone*, dans une atmosphère où l'on aurait fait la recherche de ce gaz toxique par le procédé ALBERT-LÉVY et PÉCOUL. Ces derniers, de leur côté (*C. r.*, *142*, 162) ont confirmé les résultas précédents.

D'autre part, MM. A. GAUTIER et CLAUSMANN (*C. r.*, *142*, 485) montrent que dans un mélange d'azote, ou d'air et d'*oxyde de carbone*, ou bien d'azote, de gaz combustibles divers et de CO, on ne peut retrouver la totalité de ce dernier, soit par explosion en présence d'oxygène, soit par lavage au chlorure cuivreux, mais qu'il faut alors doser le CO résiduel en le faisant passer à travers un tube à anhydride iodique chauffé à 70°, ce qui permet une oxydation complète.

Pour mettre en évidence la présence du *borax*, M. C. REICHARD (*Pharm. Ztg.*, 298) indique une réaction caractéristique qui consiste à humecter un mélange intime de borax et d'α-nitroso-β-naphtol pulvérisés ; il se forme, à froid et immédiatement, une coloration verte intense très stable. Il est vrai que la même réaction a lieu aussi avec les carbonates et bicarbonates de Na, mais dans des conditions de temps, de température et de stabilité différentes.

Contrairement aux affirmations de M. A. GAUTIER, qui emploie le Cuivre pour activer le dégagement d'hydrogène dans l'appareil de MARSH, MM. ZOLTAN et VANCOSSY (*Bl.*, [3], *35*, 24) trouvent que le platine produit un dégagement plus énergique.

M. C. STRZYZOWSKI (*Pharm. Post.*, *39*, 677) indique un procédé simple pour rechercher l'*arsenic* dans les aliments et dans les liquides pathologiques. Il consiste d'abord à détruire la matière organique en chauffant au rouge blanc dans un creuset de Pt un mélange de 1 gr. de MgO et 10 cc. du liquide ou 5-10 gr. des matières à examiner après dessiccation préalable et addition de 1 cc. d'acide azotique. On poursuit l'incinération jusqu'à ce que la masse soit complètement blanche. Ensuite on traite le résidu par l'acide sulfurique et on l'introduit dans l'appareil de MARSH en avant soin d'ajouter un cc. d'une solution de chlorure de Pt à 1 %, d'après l'indication des auteurs précédents.

Des trois procédés indiqués par MM. CH. E. CUSPARI et L. R. A. SUPPAN (*Pharm. R.*, *1905*, *23*, 334), le 2e est, d'après les auteurs, le plus commode à exé-

Digitized by Google

cuter, pour le dosage de l'*anhydride arsénieux*. On dissout à chaud l'anhydride dans une lessive de soude; la solution refroidie est neutralisée avec l'acide sulfurique, on ajoute un excès d'une solution saturée de bicarbonate de soude et on titre avec l'iode.

Pour déterminer quantitativement l'*acide arsénique*, M. L. ROSENTHALER (*Fr.*, *45*, 596) traite la solution arsenicale par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique à 25 % et titre ensuite avec le thiosulfate.

D'après M. MOUNEYRAT (*C. r.*, *142*, 1049), si, à une solution très étendue à 1 pour 800.000, d'un sel *de fer* minéral au maximum ou au minimum, on ajoute un excès d'ammoniaque, et qu'on fasse passer pendant 10-12 min. un courant de H^2S, il se développe une belle coloration verte due à du fer à l'état colloïdal. La réaction est encore plus sensible, si on ajoute une petite quantité d'albumine; elle permet de déceler 1/1.000.000 de fer.

Pour doser le *fer* métallique dans le fer réduit, M. A. CHRISTENSEN (*Fr.*, *1905*, *44*, 535) traite l'échantillon à essayer par le perchlorure de fer à 10 %. Après un repos de 12 h. et de fréquentes agitations, on acidifie avec l'acide sulfurique à 10 % et on titre par le permanganate

Un autre procédé de M. F. BARMWATER (*Fr.*, *1905*, *44*, 511) consiste à mesurer dans un appareil spécial le volume d'hydrogène mis en liberté dans l'action de l'acide sulfurique sur le *fer* réduit.

Pour caractériser le *nickel*, M. L. TSCHUGAEFF (*B.*, *1905*, *38*, 2520), traite la solution alcalinisée d'un sel de Ni à l'ébullition par l'α-diméthylglyoxime qui donne un précipité rouge écarlate.

Pour doser le *cuivre* dans l'eau, M. B. PHELPS (*Am. Soc.*, *28*, 368), évapore une quantité déterminée d'eau, dont il sépare le Cu électrolytiquement; il dissout ensuite le dépôt anodique dans l'acide sulfurique dilué et après neutralisation, il détermine, à l'aide du colorimètre, le Cu à l'état de CuS, comparativement avec des tubes étalons contenant une quantité déterminée de sulfure de cuivre. On peut ainsi évaluer jusqu'à 1/10 de mgr.

D'après M. O. MAYER (*Pharm. Ztg.*, 299), pour doser le *plomb* on précipite ce dernier à l'état de chromate jaune de Pb avec une solution renfermant 7 gr. 117 de bichromate de K pur fondu par litre d'eau; on ajoute un excès du réactif et on détermine cet excès par voie iodométrique avec une solution renfermant 36 gr. 006 de thiosulfate en présence de l'empois d'amidon. 1 cc. de la solution de thiosulfite correspond à 10 cc. de la solution de bichromate.

Pour rechercher l'*argent colloïdal* dans les tissus et les liquides de l'organisme, MM. GOMPEL et V. HENRI (*C. r.*, *Soc. biolog.*, *61*, 388) placent une petite quantité de la matière à essayer desséchée à 110° et brovée sur le charbon inférieur d'un arc et font ensuite éclater l'arc pendant 3-4 sec., et au moyen du spectrographe, ils obtiennent un cliché du spectre ultra-violet de l'arc, dans lequel on retrouve les raies caractéristiques de l'argent.

M. A. SEIDELL (*Am. Soc.*, *28*, 73) opère le dosage de l'iodure de *mercure* dans les savons médicinaux de la façon suivante : Une prise d'essai du savon est chauffée dans un vase d'ERLENMEYER avec de l'alcool à 95 % et 3-5 cc. de HCl conc.; on ajoute ensuite peu à peu de petites quantités d'eau et on agite jusqu'à dissolution complète. On précipite le mercure par un courant de H^2S et on filtre dans un creuset de GOOCH, en employant une faible aspiration pour éviter le passage du précipité à travers le filtre. On lave le précipité plusieurs fois à l'alcool, et la quantité pesée de HgS multipliée par 1,955 donne la quantité de Hg de la prise d'essai. Le filtrat et les eaux de lavage sont réduits à la moitié du volume primitif; l'alcool évaporé est remplacé par de l'eau et on filtre pour éliminer les corps gras. La liqueur additionnée de chloroforme et de quelques gouttes d'acide nitreux est agitée et l'iode mis en liberté est dissous par agitation avec du chloroforme, dans lequel on titre l'iode au moyen du thiosulfate.

Pour éviter les causes d'erreur dans la destruction des matières organiques, M. MOUNEYRAT (*C. r.*, *142*, 1572) n'emploie que des réactifs tout à fait purs. Il dessèche, dans une capsule de Pt à l'étuve à 120-130°, les tissus finement divisés et y ajoute la 1/10 partie de leur poids d'acide sulfurique purifié par distil-

Digitized by Google

lation fractionnée. La masse est lessivée à l'eau distillée, et le résidu noir non dissous est de nouveau traité par H^2SO^4; on lessive de nouveau et le charbon résiduel chauffé au rouge est brûlé avec de l'O pur provenant d'une bombe. Le contenu de la capsule dissous dans HCl purifié est ajouté aux lixiviations antérieures et le liquide ainsi obtenu est employé aux recherches analytiques.

D'après M. Voisenet (*Bl.*, *35*, 748) le procédé de recherche de l'*alcool méthylique* dans l'alcool éthylique consiste à traiter par le bichromate de K et l'acide sulfurique pour oxyder les alcools et à distiller le mélange. On recherche alors dans la 2e partie du distillat l'aldéhyde formique par le procédé colorimétrique en traitant par une solution d'albumine et l'acide chlorhydrique décinormal nitreux qui donne avec le formaldéhyde une coloration violette plus ou moins intense.

Pour caractériser la présence du *formaldéhyde* dans le lait, M. Acree (*J. biolog. Ch.*, *2*, 145), traite une partie de lait dilué de son volume d'eau, par 4 parties d'acide sulfurique concentré renfermant une petite quantité d'un sel de fer; si le lait a été formolé, il prend une coloration violette.

D'après M. T. E. Wallis (*Pharm. J.*, [4], *22*, 162) pour doser le chloral, on le décompose par la soude à l'ébullition, on neutralise exactement avec H^2SO^4 et l'on titre le chlorure de Na avec la solution décinormale de nitrate d'Ag en présence du chromate de K, comme indicateur.

La propriété que possède l'*acétone* de donner du bromoforme a permis à M. S. J. M. Auld (*J. Soc. Ch. Ind.*, *25*, 100) de doser ce corps. On hydrolyse le bromoforme avec une solution alcoolique de potasse et on détermine le bromure de K ainsi formé par la solution N/10 de nitrate d'Ag comme dans le cas précédent.

Pour déterminer de petites quantités d'*acétone* dans les urines, M. Bluth (*D. Med. Wochenschr.*, 1906, n° 4) emploie la méthode colorimétrique dans laquelle, l'acétone traitée par le nitroprussiate de Na, la soude et l'acide acétique, donne une coloration rouge qui vire au jaune, d'autant plus tardivement que l'urine contient plus d'acétone. Pour exécuter cette réaction, on procède à la défécation de l'urine, successivement avec le chlorure de Zn et l'acétate de Pb et le filtrat alcalinisé avec NaOH, est traité avec une solution de nitroprussiate de Na et on compte les secondes à partir de ce moment. Le liquide se colore immédiatement en rouge; cependant la couleur passe peu à peu à l'orangé, au jaune vert et au jaune serin. Au moment où la coloration atteint le jaune vert, on lit le temps écoulé sur le chronomètre et on a le chiffre brut correspondant à l'action retardatrice simultanée de la créatinine restante et de l'acétone. Pour avoir le nombre correspondant à celle-ci, on retranche 20 sec. du chiffre brut, et 1 centigr. par litre correspond à un retard de 1 sec. dans le passage du rouge au jaune vert.

Comme réactif des *acides des graisses*, M. Gr. Jacobson (*C. r. Soc. biolog.*, *60*, 24) emploie la fuchsine phéniquée de Ziehl (4 à 5 gouttes dans un tube à essai rempli d'eau phéniquée). Les acides libres gras sont colorés en rouge intense par ce réactif tandis que les graisses neutres ne se colorent pas.

L'*acide pyruvique*, d'après M. E. P. Alvarez (*G.*, *1905*, *35*, [2], 435) donne avec la solution sulfurique de l'α-naphtol à chaud une coloration orangée et avec le β-naphtol une coloration bleue, ce qui permet de distinguer ces deux phénols.

Pour vérifier si la *glycérine* est neutre, M. O. Schmatolla (*Pharm. Ztg.*, *51*, 363) procède à l'essai suivant : 5 gouttes de glycérine mélangées avec 5 cc. d'eau et environ 5 gouttes de phénolphtaléine, sont additionnées d'une goutte d'eau de chaux. Cette addition doit provoquer une coloration rouge nette stable pendant quelques minutes si la glycérine est neutre et pure.

Pour la détermination quantitative de la *glycérine* dans les extraits fluides, M. E. Weiss (*Z. Apotheker-Ver.*, 279) soumet l'extrait dilué à la défécation à l'acétate de Pb et le filtrat est traité par une solution d'iodure double de K et de Bi pour éliminer les alcaloïdes. On chasse ensuite Pb par un courant de H^2S, on concentre par évaporation et le liquide qui en provient est placé dans un appareil de Zeisel pour le dosage du méthoxyle, et on traite par l'acide iodhydrique. L'iode et l'iodure de propyle qui se dégagent passent dans une solution d'arséniate de Na qui arrête l'iode; l'iodure de propyle est ensuite reçu dans une solu-

Digitized by Google

tion de nitrate d'Ag où il se décompose en donnant de l'iodure d'argent que l'on pèse.

La différenciation de l'*acide benzoïque* obtenu avec le benjoin par sublimation d'avec l'acide synthétique provenant du chlorure de benzyle, consiste, d'après MM. Cormimboeuf et L. Grosman (*A. ch. anal.*, *11*, 243) à dissoudre à chaud quelques grammes du produit dans l'eau additionnée de carbonate de soude. L'acide benzoïque du benjoin dégage une odeur aromatique très agréable (*sui generis*), tandis que l'acide de synthèse dégage, dans les mêmes conditions, une odeur piquante toute différente qui rappelle le persil. Un autre procédé consiste à mettre en évidence le chlore dont est souillé le produit synthétique. Pour cela, 5 gr. d'acide mélangé avec 5 gr. de Na^2CO^3 pur et sec exempt de chlorures sont chauffés dans un creuset de Pt jusqu'à combustion complète de la matière organique; on reprend, après refroidissement, par l'eau distillée chaude, et le filtrat acidulé avec l'acide nitrique, est traité par le nitrate d'Ag qui donne une réaction insignifiante avec l'acide du benjoin et une réaction caractéristique et très visible de AgCl avec l'acide synthétique.

Sachant qu'en faisant agir une solution picriquée sur une solution d'iodure et d'iodate de K, de l'I est mis en liberté, M. E. Feder (*Z. Untersuch. Nahrungs-u. G.-Mittel.*, *12*, 216) détermine cet iode par les procédés ordinaires, ce qui constitue un mode de dosage de l'*acide picrique*. Un cc. de solution décinormale d'hyposulfite correspond à 22 mmgr. 9 d'acide picrique.

Pour déceler la *résorcine*, M. A. Carobbio (*Bol. Chim. Farm.*, 365) traite la matière à essayer par une solution saturée de chlorure de Zn en liqueur ammoniacale, ce qui donne une coloration bleu foncé; quand il n'y a que des traces de ce produit, on emploie le procédé de contact par liquides superposés pour former un anneau.

En traitant les *polyphénols* par le bioxyde de Na, et en ajoutant de l'alcool absolu et ensuite de l'eau froide, on obtient, d'après M. E. P. Alvarez (*G.*, *1905*, *35*, [I], 432) des colorations caractéristiques pour les différents phénols.

Pour doser le *tanin* dans les vins, M. L. Kramszky (*Fr.*, *1905*, *44*, 756) emploie une solution ammoniacale de sulfate de Zn qui précipite complètement le tanin, et les résultats ainsi obtenus concordent avec ceux que fournit la méthode Neubauer-Lœwenthal, qui donne des chiffres un peu plus élevés, correspondants au tanin et à la matière colorante, tandis que la méthode précédente ne les précipite pas.

Un autre procédé de dosage du *tanin* est indiqué par M. Boudet (*Bl.*, *35*, 760) qui fait réagir pendant 2 h. sur la solution de tanin des quantités mesurées du réactif iodique (Iode, 4 gr., iodure de K, 8 gr. et eau, 1.000 gr.) et dose l'excès par l'hyposulfite.

M. A. Labat (*Bl. pharm.* (Bordeaux), 133), pour doser la *pyridine*, met 10 cc. du liquide à essayer dans un vase à précipité; il ajoute ensuite goutte à goutte, de l'eau bromée à N/20 exactement titrée, jusqu'à apparition d'un trouble jaunâtre persistant au moins 10 sec. On calcule en appliquant l'équation : $x = 10\ N/36 - 0{,}50$.

Comme réaction d'identité de l'*antipyrine*, M. Fr. Sperling (*Z. Apoth.-Ver.*, 51), traite une solution d'antipyrine par l'acide azotique concentré et après formation d'une coloration verte, on ajoute avec précaution une couche de H^2SO^4 concentré; il se produit alors à la surface de séparation un anneau de coloration rouge cerise caractéristique, qui n'a pas lieu avec le pyramidon. Ce dernier donne avec ces réactifs une coloration jaune vineux. Les dérivés de l'antipyrine, comme la salipyrine, la migrainine, fournissent la même réaction que l'antipyrine.

M. Gérard (*J. Pharm. Chim.*, [6], *23*, 476) indique une réaction qui permet de distinguer la *théobromine* de la caféïne. Elle consiste à ajouter à une solution alcaline de théobromine de l'ammoniaque et du nitrate d'Ag.; le liquide se prend en masse gélatineuse et transparente, ce qui ne se produit pas avec la caféïne.

Pour caractériser la *picrotoxine*, M. C. Reichard (*Ch. Ztg.*, 109) indique, comme réactif de choix, le vanadate de soude. En mélangeant celui-ci avec la picrotoxine et en ajoutant une goutte d'eau, la masse se colore sur les bords faible-

Digitized by Google

ment en jaune; en ajoutant une goutte d'acide sulfurique au résidu desséché, il se forme une coloration jaune cuir qui, après quelques min. passe au brun, puis au vert sombre.

M. J. VAMVAKAS (*A. ch. anal.*, *11*, 161), indique un procédé pour rechercher la saponine dans les boissons mousseuses. On fait bouillir les liquides à essayer et après refroidissement on les additionne de quelques gouttes du réactif de NESSLER et il se produit un précipité d'autant plus abondant que le liquide est plus riche en saponine ou extrait de saponaire. Ce précipité présente une couleur qui varie du jaune vif au jaune orangé et qui, au bout de quelques h., passe du vert-gris sale au gris de plomb.

M. D. JONESCU (*B. Pharm. Gesell.*, 130) montre que l'iodure double de K et de Bi précipite la presque totalité des alcaloïdes (95 %) et peut servir soit à leur extraction, soit à leur dosage au moyen de dissolvants appropriés.

En mélangeant de l'acide borique avec un alcaloïde du groupe narcotine, narcéine, papavérine et en chauffant après avoir humecté le mélange, on obtient une coloration jaune, tandis que le groupe morphine, codéine, thébaïne, donnent une coloration verte dans les mêmes conditions. Cette réaction a permis à M. C. REICHARD (*Pharm. Ztg.*, 817) de différencier ces deux groupes d'alcaloïdes de l'*opium*.

Cet auteur a, en outre, indiqué une réaction caractéristique de la *morphine* (*Pharm. Centralhalle*, 247). Elle consiste à traiter cet alcaloïde ou son chlorhydrate par quelques gouttes de formol sur une soucoupe de porcelaine et à chauffer légèrement jusqu'à siccité; ensuite, après addition d'une goutte d'une solution de chlorure de Sn, on chauffe lentement jusqu'à dessiccation et ensuite plus fort; il se développe une coloration violette intense très stable.

Une réaction analogue a été signalée par C. MAI et C. RATH (*Arch. Pharm.*, *244*, 300), et a été employée pour la recherche quantitative de la morphine. On évapore le liquide à essayer et on traite le résidu par le réactif de MARQUIS (mélange de 2 gouttes de formol à 40 % et 33 cc. de H^2SO^4) et il se produit une coloration violette foncée. On n'a plus qu'à placer le liquide dans des tubes à essais pour comparer avec la coloration de tubes-étalons. La sensibilité de ce procédé permet de déceler jusqu'à 0,00003 mgr. de cet alcaloïde.

Mentionnons encore une autre réaction qui a permis à MM. L. GEORGES et GASCARD (*J. Pharm. Chim.*, [6], *23*, 523) des déterminations quantitatives de la *morphine*. On traite le liquide suspect neutre ou légèrement acide avec une solution d'acide iodique à 5 % et il se forme une coloration jaune ou jaune rougeâtre; si on ajoute une solution ammoniacale à 10 % en léger excès, la teinte change et devient d'un jaune brun plus ou moins intense, suivant la teneur en alcaloïde. En examinant ces colorations au colorimètre de DUBOSCQ, il serait facile, d'après une échelle de teintes, d'évaluer des quantités de morphine variant de 1/500 à 1/5000 dans le 1er cas, et au-dessous de 1/2500 dans le 2e cas. Compris entre ces limites, les résultats seraient rigoureusement exacts.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

Les Ions et les Médications ioniques, par Stéphane LEDUC, professeur à l'École de médecine de Nantes. 1 brochure grand in-8° de 40 pages, de l' « Œuvre Médico-Chirurgical ». 1 fr. 25. Lib. Masson et Cie, Paris (1907).

L'attention du monde médical s'est portée, depuis quelques mois, sur la thérapeutique ionique et nombreux sont les médecins qui désirent se documenter sur cette question. La monographie qui vient de paraître, sous le titre : « Les Ions et les médications ioniques », comblera les désirs des praticiens avides de se te-

Digitized by Google

nir au courant de cette branche nouvelle de l'art de guérir. Le professeur LEDUC, dont les travaux sur les cellules artificielles ont fait tant de bruit ces temps derniers dans le monde savant, y expose avec sa clarté habituelle, ce qu'on doit entendre par ions, par dissociation électrolytique, et quelles applications pratiques le thérapeute peut tirer de ces notions si importantes en physiologie cellulaire. — Le docteur LEDUC étudie d'abord la pression osmotique, phénomène essentiel des processus vitaux, passe ensuite à la description des ions, de l'électrolyse des tissus vivants et s'arrête longuement aux médications électrolytiques, chapitre dont l'importance pratique est de premier ordre. Dans une dernière partie, l'auteur expose le traitement électrolytique des affections cérébrales et de la neurasthénie, méthode à laquelle paraît destiné le plus bel avenir.

Devant les ions s'ouvre aujourd'hui l'immense territoire de la chimie et de la biologie ; leur étude s'impose à tous les esprits désireux de ne pas toujours dormir sur le mol oreiller des connaissances anciennes et des enseignements classiques ; l' « Œuvre médico-chirurgical », toujours à l'affût des nouvelles découvertes médicales, ne pouvait mieux faire que de consacrer une de ses monographies à un travail d'une si grande importance scientifique et pratique. — X.

Die Elektrolyse geschmolzener Salze ; par Richard LORENZ, professeur d'électrochimie et de chimie physique au Polytechnikum fédéral de Zürich. 2 vol. in-8° carré de 208 et 250 p. avec 68 fig. Prix : 8 marks chaque. Halle a. S., lib. Wilhelm Knapp.

Cette monographie qui fait partie de la collection : « Monographien über angewandte Elektrochemie » envisage la question de l'électrolyse des sels fondus au point de vue de la préparation qualitative des éléments ; c'est le sujet du premier volume. L'auteur examine successivement les différents composés qui peuvent se prêter à l'électrolyse pour l'obtention des métaux et des métalloïdes. Il commence par les métaux alcalins, puis passe aux métaux alcalinoterreux et terreux, et termine par les métaux du groupe du zinc, du cuivre, les métaux tétravalents, la famille de l'antimoine, le groupe du fer et les métaux nobles. Un chapitre spécial envisage les composés du bore, du silicium, du carbone et de l'azote et du phosphore.

Dans la seconde partie, l'auteur considère la question au point de vue de l'électrochimie systématique. Les grandes découvertes des dernières années ont porté surtout sur les solutions aqueuses alors que les phénomènes concernant l'électrochimie des sels fondus ont été laissés dans l'oubli. Ceci peut tenir aux difficultés expérimentales inhérentes à ce genre de recherches et aux complications que viennent entraver les essais tentés dans ce sens. Partant de la loi FARADAY, l'auteur définit les équivalents électrochimiques, fait la critique des expériences de FARADAY et expose les résultats obtenus par des expérimentateurs tels que BUNSEN, BORCHERS, etc., puis compare les phénomènes accompagnant l'électrolyse des sels fondus avec ceux que l'on observe dans l'électrolyse des solutions aqueuses. Il examine ensuite la forme à donner aux appareils. Une série de chapitres passent en revue les phénomènes ayant trait à la cathode, la formation des nuages métalliques accompagnant la fusion d'un métal en présence d'un de ses sels, la coloration des flux par les métaux dissous, la formation de l'image latente photographique et la coloration des sels par les rayons cathodiques, la confirmation de la loi de FARADAY dans l'électrolyse des sels fondus, l'électrolyse des mélanges.

La deuxième partie de ce volume traite de la migration des ions et enfin une étude de la conductibilité termine l'ouvrage.

On peut résumer ce volume en disant que l'idée dominante de l'auteur a été de résoudre l'importante question de savoir si la loi de FARADAY était applicable aux sels fondus et quelles dérogations elle pouvait subir. L'auteur était particulièrement bien placé pour écrire un traité de ce genre car ses travaux, aussi bien que ceux de ses collaborateurs, ont trait à des questions de cet ordre.

Dr A. G.

Ricerce ed Experienze istituite nei poderi sperimentali nel laboratorio di chimica agraria e nell'osservatorio meteorologico, sous la direction de N. PASSERINI. Un vol. in-8° de 410 p. Florence, lib. G. Ramella.

Ce volume qui forme un fascicule du « Bollettino dell' Istituto agrario di Scandicci » comprend une série de travaux dûs pour la plupart au professeur PASSERINI et consacrés à des questions agricoles, météorologiques et géologiques.

Dr A. G.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

EMILE DUCLAUX [1]

PAR DANIEL HALÉVY

C'est une vie antique et droite — disons mieux : une race antique et droite. Il ne serait point juste, il serait à peine possible de parler d'Emile DUCLAUX sans dire la lignée dont il sort, qu'il achève et glorifie. Les Duclaux sont d'Aurillac, en Auvergne, braves gens estimés dans leur ville. « Bon comme un Duclaux », disaient les voisins. Ils s'occupent de négoce, de culture, pratiquent la médecine. Vers la fin du dix-huitième siècle, l'un d'eux, qui a l'âme brave et singulière, s'éprend des idées nouvelles : il donne à ses deux fils les noms inusités de *Chêne* et de *Fougère*. La Révolution éclate : les Duclaux sont pour la nation contre les nobles. Les jeunes gens vont aux armées ; ils sont doués pour la guerre et deviennent officiers.

Le père d'Emile DUCLAUX naît en 1798, trop tard pour le temps des exploits. Il essaye en Espagne une entreprise commerciale, mais ses goûts sont ailleurs. Il voyage, risque sa liberté dans des insurrections, des complots. Il aimerait une vie de course et d'aventures, s'il n'éprouvait le besoin des montagnes natales. Il revient au pays. Une femme lui plaît : il l'épouse, achète une charge d'huissier, et voilà notre don Quichotte errant serré dans une vie étroite. Il a quarante ans quand naît son premier fils ; il discerne très vite la valeur de l'enfant, et concentre sur lui tous ses rêves. Il l'élève à l'ancienne manière, qui est terrible ; il interdit les jeux pour allonger les heures d'étude ; il restreint le temps du sommeil. Il néglige, éloigne ses autres enfants ; il ne s'intéresse qu'au travail d'Emile. Mais cet homme n'est pas un pédant asservi aux livres : il raconte à son fils les épreuves d'Espagne ; il lui enseigne l'histoire de la Révolution et des grandes guerres. Il veut en faire un polytechnicien, un officier dans les armes savantes.

A seize ans, DUCLAUX égale en savoir les maîtres d'Aurillac ; il faut qu'il termine à Paris ses études. Le père consent au sacrifice immense. Il décide, ordonne le départ ; mais il ne supporte pas la rudesse du coup. Frappé d'apoplexie, il dépérit pendant deux années. Il vit assez pour apprendre le double succès d'Emile, reçu premier aux deux grandes écoles, Polytechnique et Normale. Puis il s'éteint, sans avoir dit adieu à son enfant.

*
* *

Emile DUCLAUX choisit l'Ecole normale : PASTEUR y professait alors. C'était le premier temps de ses découvertes et de ses polémiques. Il ne disait pas ses dernières pensées : c'était un chercheur mystique, un inventeur d'idées avare de paroles. Mais les jeunes normaliens, ses élèves, entrevoyaient ses buts : la besogne quotidienne, sèchement indiquée, les attirait comme l'étape sur une route immense. DUCLAUX, qui avait l'instinct du dévouement, mit sa vaste intelligence au service de ce maître et le seconda durant toute sa vie.

Le travail est beau dans ce laboratoire où un homme à l'esprit aigu veut capter, et capte en effet, une des sources profondes du monde animé. PASTEUR et ses élèves ne perdent pas de vue les fins humaines de la science. Comment le pourraient-ils ? Ils travaillent sur la vie, et la vie les réclame. De toutes parts, on les appelle. Voici les vignerons français, dont la richesse est diminuée par les altérations du vin : PASTEUR et ses élèves vont s'établir en pays vignoble, installent un laboratoire dans une salle d'auberge. Point de gaz, raconte DUCLAUX : on chauffe les cornues avec des charbons dont on active le feu à coups d'éventail. Point d'eau : « C'était nous, écrit-il, qui allions, comme Rébecca, la chercher à la fontaine publique, ou, comme Nausicaa, laver nos ustensiles à la rivière... » Ces hommes cherchent, et bientôt ils trouvent : ils savent guérir les maladies du vin. Autre campagne : une maladie des vers à soie ruine les éleveurs de la vallée du Rhône. En 1867, PASTEUR est appelé. Il fait signe à DUCLAUX, alors professeur à Clermont-Ferrand, et va s'établir avec lui dans la région menacée. DUCLAUX n'était jamais si heureux que dirigé, surveillé par son maître,

1. *La Vie d'Emile Duclaux*, par Mme Emile Duclaux (Mary Robinson).(Ce livre n'est pas dans le commerce ; extrait du journal *Le Temps*.)

Digitized by Google

dans la paix amicale d'un laboratoire. Il raconte ses souvenirs en une page toute empreinte d'un beau sentiment monastique :

« Des ombrages, de l'eau, une orangerie qui faisait un admirable laboratoire, des magnaneries pour les expériences pratiques, des mûriers dans la propriété, une maison d'habitation vaste, propre et commode, où on faisait ménage en commun : tout cela a bien contribué au succès des études, à l'entrain et à la bonne santé des travailleurs et de leur chef. Je ne crois pas qu'il y ait jamais eu, réunie autour d'un chef, une communauté plus unie et plus laborieuse. Nous n'étions pas, cela va sans dire, la pensée qui imaginait, car M. PASTEUR était encore, à cette époque, un travailleur secret, gardant pour lui ses idées et ses projets. Mais on les devinait, ou l'on croyait les deviner, et cela suffisait pour donner du piquant et de l'intérêt aux milliers d'observations microscopiques qui nous prenaient nos journées. Et les expériences ! Et la surveillance des éducations d'essai ! Et les préoccupations au sujet de l'intervention constante des souris, qui préféraient les vers à soie aux plus succulents appâts ! Et la cueillette fiévreuse du mûrier, quand la pluie était menaçante. Tout le monde s'y mettait : Mme PASTEUR, ses enfants, les préparateurs, les magnanarelles, tout le monde, même le revêche jardinier, qui n'avait pas tardé à être avec nous contre lui-même, et à travailler aussi pour son pays.».

Enfin, les savants trouvent la cause du mal et son remède : ils partent, laissant une industrie sauvée. Au printemps de 1871, PASTEUR quitte Paris, chassé par la Commune. Il va rejoindre à Clermont-Ferrand « son cher Duclaux », et s'installe dans sa maison même. Les vers à soie ont leur petite chambre, et les deux hommes reprennent leur vie laborieuse. Dès lors, ils ont commencé l'étude des fermentations pathologiques, où le maître, guidé par son instinct génial, ira de victoire en victoire.

*
* *

Les idées, les travaux ne composent pas toute la vie d'un homme. DUCLAUX avait choisi, dès l'Ecole normale, celle qui devait être sa femme : une fille du physicien BRIOT. En 1872, il se marie. Ne citons pas, mentionnons à peine les pages émouvantes où Mme DUCLAUX raconte le court bonheur de celui dont elle écrit la vie. Elle la raconte à ceux qui le connurent, ou crurent le connaître, non pas à tous : il est juste que le silence entoure les joies et les souffrances que cette âme un peu rude n'aimait pas à montrer. Et pourtant, il faut dire que DUCLAUX les a ressenties. Il ne travaillerait pas avec cette passion, s'il n'avait un cœur si ardent. Le savoir abstrait vaut-il qu'on se dévoue ? Sans doute, puisqu'il a des amants. Mais DUCLAUX était d'une autre sorte. Fils d'une race active, il connaissait les hommes et travaillait pour eux. N'insistons pas sur ces émotions profondes : elles sont à l'origine de tout labeur humain et veulent être secrètes.

Ne disons que les dates : en 1880, il perd sa femme, enlevée par l'infection puerpérale, au lendemain de ses couches ; dix mois ensuite il perd l'enfant, et reste seul, frappé par cette mort que la science nouvelle combat, la mort injuste des êtres jeunes. Il occupe sa vie dévastée. Il poursuit son travail avec une ardeur presque vindicative. Trop longtemps, les hommes ont supporté leurs maux en adressant au ciel des supplications et prières trop vaines : « La science, elle aussi, est une prière, écrit DUCLAUX, mais active et impersonnelle. » En 1882, il publie son premier livre, *Ferments et maladies,* qu'il dédie à la mémoire de sa femme. C'est le premier exposé général de la doctrine pastorienne. L'ouvrage fait impression, le public s'intéresse, mais les médecins, que DUCLAUX veut atteindre et convertir, résistent. Il s'irrite contre ces praticiens qui sacrifient des vies à la paresse d'apprendre. Il remanie son œuvre, et trois années après, donne sur le même sujet un livre de polémique plus âpre.

« Je rédige en ce moment, écrit-il, un précis en douze chants, de microbiologie avec ses applications à la médecine et à l'hygiène... Je voudrais faire du tout une balle, parce qu'il n'y a que les balles à faire des trous... Quand je lis une de ces discussions byzantines de l'Académie de médecine, je me demande toujours si les orateurs ne veulent pas apprendre ou s'ils ne peuvent pas comprendre. Je m'attache à faire assez clair pour les plus bornés, assez court pour les plus occupés. Nous verrons bien s'ils veulent lire. »

Digitized by Google

*
* *

Chaque été, DUCLAUX allait se reposer quelques semaines dans ses montagnes. Il les aimait d'un amour paysan, fort comme un besoin vital, et, toujours laborieux, il établissait une station laitière dans sa maison du Fau, et il analysait les fermentations du fromage et du lait. Ses travaux ont modifié une grande industrie; ils ont enrichi le Cantal — et ceci, plus que cela peut-être, satisfit l'âme auvergnate de DUCLAUX. Il s'employait aussi à propager les découvertes de PASTEUR : il enseignait aux paysans à vacciner leur bétail contre la maladie du charbon. La terre française lui doit un autre service: par son conseil, les sables qui entourent Aigues-Mortes ont été convertis en un vignoble immense. Quel utile labeur ! Nos écrits, nos conversations, nos pensées mêmes, sont encombrés par la dispute des ouvriers manuels et des capitalistes qui prétendent avoir droit aux richesses parce qu'ils les ont créées. Mais les savants, qui s'oublient eux-mêmes, on les oublie. Eux, pourtant, eux seuls, sans qu'une idée de lucre ou de puissance les effleure, ont créé la richesse du monde moderne. — Quand DUCLAUX, au sortir de l'Ecole normale, choisit de rester près de PASTEUR, on lui offrit (logé, nourri.) 47 fr. 50 par mois : les gages d'un mauvais domestique.

*
* *

L'originalité d'Emile DUCLAUX ne nous est pas encore très nettement apparue. Il est le lieutenant de PASTEUR, un bon serviteur de la science plutôt qu'un homme marqué de vraie grandeur. Il a choisi de travailler au service d'un inventeur génial: il est naturel qu'il reste un peu dans l'ombre, et longtemps effacé. Mais de cette ombre il va sortir.

En 1886, la France offre à PASTEUR son institut. Le maître était alors brisé par les attaques qui depuis vingt ans le frappaient. « Hélas ! disait-il, j'ai la poignante mélancolie d'y entrer comme un homme vaincu du temps ! » Et le vieillard paralysé contemplait avec des yeux pleins de larmes ces laboratoires où ses doigts raidis ne s'emploieraient jamais, ce peuple de jeunes travailleurs qui, devant lui, sans lui, continuaient son œuvre.

Il fallut trouver un nouveau chef. DUCLAUX fut désigné par un consentement unanime. Il connaissait la microbiologie d'une manière intime, et comme personnelle. Il avait vécu les trente années de sa rapide genèse. Point de recherche qu'il n'eût suivie, entreprise ou conçue; son vaste esprit retenait tous les faits, imaginait les liens cachés, les lois secrètes: il était l'intendant nécessaire de ce monde nouveau. Et surtout il possédait cette qualité essentielle d'un chef d'études, et qui manquait à PASTEUR : il aimait le travail des autres, les humbles tâtonnements de ses élèves aussi profondément que les intuitions rapides de son maître. DUCLAUX avait l'apparence d'un montagnard très rude: ce n'était qu'apparence. Son visage maigre et terreux, haché de rides énergiques, intimidait d'abord les jeunes gens. Son magnifique regard, d'un bleu sombre et changeant, où passaient toutes les nuances de la bonté, semblait attendre et favoriser leurs aveux.Sa parole était charmante, brusque et pittoresque, relevée d'un léger accent languedocien ; une flamme méridionale animait sa voix et couvait dans le fond de son âme.

DUCLAUX, dans son cabinet directorial, fut un maître. Il avait toujours eu en lui-même le désir et l'instinct, autour de lui l'exemple de la cordialité et de l'harmonie. L'étroit cabinet provincial où il étudiait aux côtés de son père; l'Ecole normale; le laboratoire de PASTEUR; la savante famille du physicien BRIOT — tels avaient été les entours de sa vie. Toujours le travail et la communauté: il n'avait pas d'autres souvenirs, pas d'autres impressions. La mort avait détruit son bonheur intime: l'institut Pasteur lui fut un refuge, et presque un nouveau foyer. Il y retrouva beaucoup d'amis, CHAMBERLAND, NOCARD; il y connut, et très vite affectionna un savant homme plein de fougue et d'idées, venu d'Odessa pour travailler en France, le docteur METCHNIKOFF; enfin, il eut la joie de collaborer avec le jeune docteur ROUX, dont il avait dirigé les premiers essais, en 1872, à Clermont-Ferrand.

« DUCLAUX ne le louait jamais et prenait quelque malin plaisir à l'éprouver, écrit Mme DUCLAUX. La première tâche qu'il lui donne était d'analyser une pincée d'un

Digitized by Google

sel : « Qu'est-ce, mon ami ? » Et l'expérience faite, le jeune homme répond : « Monsieur, je pense que c'est du sulfate de cuivre. — Ah ! vous le pensez, vraiment ? Eh bien, il faut recommencer. » Au bout de quelques heures, l'élève revient : « Monsieur, je crois que c'est du sulfate de cuivre. — Recommencez, mon ami ! » Mais la troisième fois, le voilà, dont les yeux pétillent d'indignation. Et la voix un peu vibrante, notre jeune homme affirme : « Monsieur, c'est du sulfate de cuivre ! — En effet, mon ami, répond DUCLAUX. Mais voyez-vous, en chimie, il ne faut ni croire ni penser, il faut savoir. » Emile ROUX ne devait pas oublier cette première leçon. »

DUCLAUX fonda les *Annales de l'institut Pasteur,* où les jeunes savants publièrent leurs travaux : sa bourse fit les premiers frais. Il organisa, dans l'institut même, une table d'hôte primitive et gaie, *le Microbe d'Or* : son traitement y passa. Les dons affluaient entre ses mains. D'Europe, d'Amérique, les élèves s'empressaient. Bientôt, non content de l'œuvre accomplie, DUCLAUX rêva « d'un second institut, dressé en face de l'autre », écrit Mme DUCLAUX, « où l'on ferait de la brasserie expérimentale pour venir en aide aux industries agricoles ; où l'on étudierait en même temps les fermentations malsaines du corps humain dans un hôpital ouvert aux maladies contagieuses : « Une chose énorme, et même difforme... », disait-il en souriant. »

L'instinct public a vite deviné la singulière grandeur de cet établissement qui n'a pas de modèle dans l'histoire. C'est une école, c'est un atelier ; c'est surtout une vaste coopérative de travail. Aujourd'hui, le maître et l'élève qui l'ont fondée sont morts. Nous connaissons leurs vies et notre esprit discerne la double empreinte qu'ils ont laissée. La science qu'on étudie à l'institut Pasteur, c'est la science de PASTEUR ; mais l'esprit de la maison, c'est l'esprit de DUCLAUX.

*

* *

La vie de ce chimiste est tout inclinée vers l'action : elle s'achève dans l'action. En 1898, Emile DUCLAUX fut un « dreyfusard » notable. Il s'improvisa journaliste, orateur : cela est d'hier, on le sait. Il renonça délibérément au travail de laboratoire. « J'ai essayé de mener de front la vie d'affaires et la vie de recherches, écrit-il à celle qui allait bientôt être sa femme. Etant condamné à la première, il faut que je renonce à la seconde. Alors je me suis dit : Puisqu'il faut vivre à l'extérieur, vivons-y aussi fortement que possible ! » Il ne s'agissait pas ici de politique. DUCLAUX méprisait de très haut les divers partis. Il resta ce qu'il avait constamment été, un professeur, mais devint un professeur populaire. A l'Ecole des hautes études sociales, à l'Institut de psychologie, dans tous les faubourgs de Paris, il enseignait la discipline de la pensée, la méthode et la doctrine de PASTEUR, — car il servait toujours sa science bien-aimée. Il continuait auprès des foules la propagande qu'il avait jadis commencée auprès des lettrés et des médecins.

La biologie travaille pour les hommes, mais elle a besoin que les hommes la comprennent et l'aident. Pour eux, sans eux, elle ne peut rien. Elle les fournit de méthodes et d'outils : si les ouvriers manquent, son œuvre est vaine. Les conférences sur l'hygiène sociale, que DUCLAUX publie en 1902, forment un livre très beau, dont l'intérêt excède infiniment les promesses du titre. DUCLAUX parle au nom des pastoriens : « Voici quels ont été nos travaux, dit-il ; contre la fièvre typhoïde, la variole, la tuberculose, voici les mesures que nous proposons. Nous les proposons : nous ne pouvons rien de plus. C'est de votre vie intime qu'il s'agit. Les commissions d'hygiène, les règlements administratifs, l'autorité des préfets et des maires ne réussiront pas contre votre inertie : comprenez, agissez... Si vous êtes incapables d'action, notre aide est nulle... »

Hélas ! l'humanité est une lourde masse, qui use les plus vaillants. DUCLAUX fut épuisé par cette propagande. Il prodiguait ses forces avec une générosité inouïe. En 1902, il accepta une tâche nouvelle : il présida l'Institut de psychologie, fondé pour l'étude des sciences psychiques. DUCLAUX aimait ces recherches. Il voulait tenir libres tous les domaines de l'esprit, toutes les espérances du cœur. Il était, comme PASTEUR, un spiritualiste.

Un soir, dans la salle chaude et malsaine d'un comité, DUCLAUX fut frappé par

Digitized by Google

l'apoplexie. Il eut quelques mois de survie, reprit ses études chimiques, étudia en Auvergne l'hydrographie souterraine: il avait grand souci de la mauvaise eau que boivent les paysans du Cantal, dans un pays riche en belles sources, et voulait leur donner des indications très simples contre cette négligence qui les décime. « Le soir du 2 mai, écrit la compagne de ses derniers jours, comme DUCLAUX lisait son journal au coin du feu, vers neuf heures, il poussa tout à coup un long soupir. Il était devenu mortellement pâle. Je sonnai vivement en appelant au secours. Mais Emile soupirait si doucement, si bas, et déjà de si loin : « Pas pour moi ! » Ce furent ses dernières paroles. Et ceux qui veulent voir, dans les derniers mots d'un homme, le résumé de toute sa vie, peuvent trouver là, je pense, l'expression d'une âme qui ne voulait en effet jamais rien pour elle-même, qui savait agir avec d'autres et souffrir toute seule — l'âme la plus modeste, la plus désintéressée, et une des plus justes de ce temps. »

Quelques remarques sur le Lait aigri

PAR LE PROFESSEUR ELIE METCHNIKOFF

L'homme vient au monde avec des intestins remplis de matières, mais ne contenant pas encore de microbes. Ceux-ci cependant ne tardent pas à apparaître, profitant de ce que le méconium, ce contenu intestinal des nouveaux-nés, composé de bile et d'éléments de la muqueuse intestinale desquamée, est pour eux un excellent milieu de culture. Dès les premières heures après la naissance, les microbes pénètrent dans les intestins avec de l'air et aussi par l'ouverture de l'anus. Dans la première journée, avant que l'enfant ait pris une nourriture quelconque, on trouve dans le méconium une flore variée, composée de plusieurs espèces de microbes. Sous l'influence du lait de femme, cette flore se réduit de beaucoup et se présente composée en majeure partie par un microbe particulier, découvert par M. TISSIER et baptisé du nom de *bacillus bifidus*.

La nourriture influe donc sur les microbes intestinaux. Chez l'enfant nourri avec du lait de vache, elle est beaucoup plus riche en espèces que chez l'enfant nourri au sein. Plus tard aussi la flore varie avec la nourriture, ainsi qu'il a été constaté par MM. MACFADYEN, NENCKI et Mme SIEBER chez une femme à fistule intestinale.

Cette dépendance des microbes intestinaux par rapport à la nourriture permet de tenter des mesures pour modifier notre flore et pour remplacer les microbes nuisibles par des microbes utiles. Malheureusement, nos connaissances actuelles de la flore intestinale sont encore très imparfaites, à cause de l'impossibilité de trouver des milieux artificiels pour leur culture. Cette circonstance rend la tâche plus difficile, mais n'empêche pas de chercher la solution rationnelle du problème.

L'homme, même à l'état sauvage, prépare sa nourriture avant de la consommer. Il soumet à l'action du feu beaucoup de ses aliments, ce qui diminue notablement leur teneur en microbes. C'est surtout avec les aliments crus que ceux-ci pénètrent dans le tube digestif, de sorte que, pour diminuer l'abondance de la flore intestinale, il est utile de ne manger que des aliments cuits et de ne boire que des boissons préalablement bouillies. Dans ces conditions, on ne détruit pas tous les microbes de nos aliments, car certains d'entre eux résistent à la température de cent degrés, mais on en tue toujours la grande majorité.

On a quelquefois émis l'opinion que les aliments cuits ou complètement stérilisés (c'est-à-dire soumis à 120-140 degrés) sont nuisibles à l'organisme et que beaucoup d'entre eux sont dans cet état mal digérés. En se plaçant à ce point de vue, on a fait campagne contre l'alimentation des nourrissons avec du lait stérilisé ou même simplement bouilli. Bien que dans certains cas le lait stérilisé soit mal supporté par l'organisme des enfants, il ne peut pas être mis en doute que le lait bouilli et la nourriture cuite sont en général bien supportés. Dans ce sens plaide

Digitized by Google

l'exemple d'enfants nombreux élevés avec du lait de vache soigneusement bouilli et celui des voyageurs dans les régions glaciales. Je tiens de M. CHARCOT ce fait, que, lors de son voyage dans les régions antarctiques, lui et ses compagnons ne se nourrissaient qu'avec des aliments stérilisés sous forme de conserves, ou bien avec de la nourriture cuite, telle que viande de phoques et de pingouins. N'ayant ni légumes, ni fruits crus, ils n'ont mangé, comme crudités, qu'un peu de fromage. Eh bien, dans ces conditions d'alimentation, tout le personnel de l'expédition s'est très bien porté et surtout il ne s'est produit aucune maladie du tube digestif, et cela dans l'espace de seize mois.

Il va de soi que l'abstention d'aliments crus qui réduit dans une forte proportion l'arrivée de nouveaux microbes, n'amène guère la disparition de la flore intestinale préexistante. Il est donc nécessaire de compter avec elle et de parer au mal qu'elle est capable de produire, en affaiblissant nos organes et nos éléments nobles. Puisque dans cette flore ce sont surtout les microbes qui provoquent la putréfaction du contenu intestinal et ses fermentations nuisibles, parmi lesquelles la fermentation butyrique occupe une place prépondérante, c'est contre ces altérations des substances organiques qu'il faut diriger la lutte.

Bien avant que la science des microbes fût créée, l'humanité a dû déjà se préoccuper des moyens d'empêcher la putréfaction. Les aliments, surtout lorsqu'ils se trouvent dans un endroit chaud et dans une atmosphère humide, ne tardent pas à pourrir et partant à devenir mauvais au goût et nuisibles à la santé. Qui ne connaît des exemples d'empoisonnement avec de la viande ou avec d'autres aliments putréfiés ? L'explorateur dans l'Afrique Centrale, FOA [1], raconte le fait suivant. Affamés pendant le voyage, lui et ses hommes tombèrent sur un éléphant en pleine putréfaction. Les nègres se précipitèrent pour entamer la charogne, mais FOA les en dissuada, leur expliquant que de manger de la chair dans cet état équivalait à un empoisonnement. Tous n'écoutèrent pas ce conseil, et trois nègres ayant coupé des morceaux de l'éléphant, les avalèrent sans prendre le temps de les cuire complètement. Aussi tous les trois moururent peu de jours après, avec le cou et la gorge enflés, avec la langue presque paralysée et le ventre ballonné.

Dans un autre cas, c'est le saucisson préparé avec de la viande de cheval détériorée qui a occasionné à Rohrsdorf (en Prusse) une épidémie en 1885 [2]. Environ quarante personnes tombèrent malades après avoir mangé de ce saucisson qui, au dire des témoins, avait une couleur verdâtre, sentait mauvais et était d'aspect nauséabond. Une personne mourut à la suite de ce repas, tandis que les autres se tirèrent d'affaire avec des symptomes cholériformes.

Il est vrai que tout aliment pourri ne produit pas le même effet. Ainsi, MM. TISSIER et MARTELLY [3], après avoir consommé de la viande entièrement pourrie, n'en ont éprouvé aucun trouble gastrique.

Les expériences sur des animaux, nourris avec de la viande putréfiée, ont aussi donné des résultats variés. Tandis que les uns la consommaient sans aucun effet nuisible, d'autres étaient pris de vomissements et manifestaient une telle répugnance qu'il a été impossible de continuer l'expérience.

Non seulement la viande et les autres produits animaux, mais aussi les végétaux subissent la putréfaction et des fermentations anormales (fermentation butyrique), qui rendent leur consommation dangereuse. On a vu beaucoup d'accidents chez l'homme à la suite des conserves avariées. Les végétaux, conservés dans des silos pour l'alimentation du bétail, se détériorent quelquefois. « Si, par exemple, quelques jours pluvieux succèdent à des journées ensoleillées et surprennent le fourrage à demi ressuyé, ou entièrement ressuyé, on n'obtient alors qu'un ensilage détestable, à odeur butyrique, nauséabond, dont les animaux ne veulent même pas ». Quelquefois le fourrage en silo noircit et prend une odeur particulière. « Les animaux ne l'acceptent qu'à défaut d'autres aliments ; leurs déjections deviennent absolument noires et, sous l'influence de cette alimentation prolongée, ils dépérissent d'une manière très sensible » [4].

1. *Du Cap au lac Nyassa*. Paris, 1897, p. 291-294.
2. GAFFKY et PAAK, dans *Arbeiten d. k. Gesundheitsamtes*, vol. VI, 1890.
3. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1903
4. CORMOULS-HOULÈS, *Vingt-sept années d'agriculture pratique*. Paris, 1899, p. 57-58.

Digitized by Google

Dans la recherche des moyens pour conserver les produits animaux et végétaux et les empêcher d'entrer en putréfaction, l'esprit populaire a reconnu depuis longtemps l'utilité des acides. C'est avec du vinaigre que l'on « marine » les viandes de toutes sortes, des poissons et des végétaux. Grâce à son acide acétique, œuvre de microbes particuliers, le vinaigre préserve ces produits contre la putréfaction. Lorsque les matières à conserver peuvent elles-mêmes donner des acides, il est inutile de leur ajouter de l'acide tout préparé. Comme les acides se produisent aux dépens des sucres, les aliments qui contiennent ces substances devienent facilement acides, ce qui les préserve contre la putréfaction. Voici pourquoi des produits animaux, tels que le lait, ou des végétaux riches en sucre s'acidifient spontanément et deviennent capables de se conserver. Le lait aigrit et se transforme en toutes sortes de fromages qui se conservent plus ou moins longtemps. Beaucoup de végétaux subissent aussi une transformation acide et peuvent être conservés sans difficulté. C'est ainsi que les choux deviennent « choucroute », les betteraves et les concombres se transforment en betteraves et concombres acides. Dans plusieurs pays, comme par exemple en Russie, la consommation des végétaux ayant subi une transformation acide a acquis une très grande importance pour l'alimentation du peuple. A défaut de fruits et de légumes frais pendant la longue saison froide, on consomme des quantités de concombres, de pastèques, de pommes et d'autres fruits, soumis à une fermentation acide, pendant laquelle c'est l'acide lactique qui constitue le principal produit. En été, c'est le lait qui s'acidifie facilement et qui donne plusieurs produits, riches en acide lactique. Comme boisson, c'est le « kwass » qui joue le principal rôle. Préparé surtout avec du pain noir, il subit, à côté de la fermentation alcoolique, une fermentation acide, dans laquelle c'est encore l'acide lactique qui prédomine.

Le pain de seigle, qui constitue la principale nourriture populaire, est également un produit des fermentations, parmi lesquelles la fermentation lactique occupe une place importante. Mais non seulement le pain de seigle, mais le pain en général subit une fermentation dans laquelle une partie de sucre est transformée en acide lactique.

Le lait aigri, grâce à son acide lactique, est capable même d'empêcher la putréfaction des viandes. Ainsi, dans certains pays, conserve-t-on la viande dans le petit lait acide, car ce mode de conservation préserve de toute putréfaction.

La fermentation lactique joue également un rôle important dans la préparation de la nourriture des bestiaux. C'est elle surtout qui empêche la putréfaction des végétaux ensilés et qui partant sert à leur conservation.

Cette même fermentation est généralement employée dans la distillerie afin de prévenir les fermentations nuisibles des moûts servant à la fabrication de l'alcool.

Ce bref aperçu suffit déjà pour indiquer l'immense importance de la fermentation lactique, comme moyen d'empêcher les putréfactions et la fermentation butyrique ; toutes deux nuisibles à la conservation des produits organiques et capables de provoquer des troubles dans l'organisme.

Puisque la fermentation lactique est un si excellent moyen pour empêcher les putréfactions en général, pourquoi n'entraverait-elle pas aussi la putréfaction dans le tube digestif ?

On a remarqué depuis longtemps que la putréfaction et la fermentation butyrique sont empêchées grâce à la présence des sucres. Si la viande conservée sans précautions ne tarde pas à pourrir, tandis que le lait, placé exactement dans les mêmes conditions, ne pourrit pas mais devient aigre, cela tient à ce que la viande est pauvre en sucre, tandis que le lait en est richement doté. Seulement, lorsqu'on a voulu expliquer ce fait fondamental par des raisons scientifiques, on s'est d'abord heurté à des difficultés. Il a été bien établi que le sucre lui-même n'est guère capable d'empêcher la putréfaction... Aussi le lait, riche en sucre de lait ou lactose, peut bien, dans des conditions particulières, entrer en putréfaction. Le sucre préserve les matières organiques de la pourriture, grâce à la fermentation lactique qu'il subit si facilement. Cette fermentation est l'œuvre de microbes, dévoilés pour la première fois par PASTEUR, il y aura bientôt cinquante ans. Et c'est précisément cette grande découverte qui a établi le rôle des microbes dans les fermentations et qui a

Digitized by Google

créé la microbiologie, cette science si riche en données théoriques et en applications pratiques.

Nous n'avons pas besoin de nous arrêter ici sur cette thèse que l'action antiputride de la fermentation lactique est basée sur la production par les microbes de l'acide lactique, car elle a été suffisamment développée dans le dixième chapitre des « Études sur la Nature Humaine ». Il suffit de neutraliser l'acide pour que les matières organiques, malgré la présence de microbes lactiques, entrent aussitôt en putréfaction. Ce qui nous intéresse surtout, c'est la question de savoir si la fermentation lactique est réellement capable d'entraver les putréfactions intestinales. Dans ce but il a été exécuté plusieurs expériences, dont quelques-unes méritent d'être envisagées de plus près. Le Dr HERTER [1] à New-York introduisait à une série de chiens des quantités de différents microbes qu'il injectait directement dans l'intestin grêle. Pour juger de leur rôle sur la putréfaction intestinale, il recherchait les éthers sulfo-conjugués dans leur urine, persuadé que ces substances sont les meilleurs indicateurs des putréfactions. Eh bien, tandis que des masses de colibacilles et de bacilles *Proteus* ne faisaient qu'augmenter la pourriture dans l'intestin, l'introduction de grandes quantités de bacilles lactiques diminuait très notablement cette putréfaction. Chez des chiens traités avec ces derniers microbes, HERTER constatait dans l'urine une diminution marquée de l'indican et des éthers sulfo-conjugués en général.

Encore plus intéressante est l'expérience à laquelle s'est soumis M. le Dr Michel COHENDY pendant une période de six mois. D'abord a été établie, par les soins de M. TENDRON, la quantité des éthers sulfo-conjugués de l'urine excrétée pendant plusieurs jours lorsque M. COHENDY ne suivait aucun régime et prenait une nourriture mélangée, composée de légumes, de fécules et de viande. Lorsque, quelque temps après, il se soumit au régime principalement carné, les éthers sulfo-conjugués ne tardèrent pas à augmenter très notablement, ce qui est conforme à la notion courante, d'après laquelle la viande ingérée augmente les putréfactions intestinales. Pendant une nouvelle période de plusieurs semaines, M. COHENDY a supprimé la viande et a introduit dans son régime un litre par jour de lait aigri par un bacille reconnu comme le meilleur producteur d'acide lactique. L'effet sur les putréfactions intestinales ne s'est pas fait attendre et la quantité des éthers sulfo-conjugués est tombée à un taux minime. L'examen des matières fécales a démontré la présence constante des mêmes bacilles lactiques, dont l'influence s'est fait sentir encore longtemps après la cessation du lait caillé. Malgré une nourriture des plus variées, la quantité des éthers sulfo-conjugués s'est maintenue à un degré très bas et n'a commencé à augmenter que plusieurs mois plus tard.

A côté de ces expériences avec des microbes lactiques, il y a lieu de rappeler une grande quantité d'autres faits établis au sujet de l'acide lactique ingéré en substance. Il en résulte — nous n'avons qu'à citer les travaux de GRUNDZACH [2], SCHMITZ [3], SINGER [4] — que cet acide diminue les putréfactions intestinales, ainsi que la quantité des éthers sulfo-conjugués dans l'urine. Ce fait explique l'effet favorable de l'administration de l'acide lactique dans beaucoup de maladies intestinales, telles que la diarrhée infantile, l'entérite tuberculeuse et même le choléra asiatique. C'est à M. le Professeur HAYEM que la thérapeutique est surtout redevable de l'emploi courant de ce médicament. Il joue un rôle non seulement dans le traitement des maladies des organes digestifs (dyspepsie, entérites, colites), mais est préconisé aussi dans celui du diabète, sans parler de l'emploi local contre les ulcérations tuberculeuses du larynx et autres. Les doses que l'on donne intérieurement vont jusqu'à douze grammes par jour, ce qui prouve que l'acide lactique est bien supporté par l'organisme. Il y est facilement brûlé ou bien il passe dans l'urine. Ainsi, chez une femme diabétique, qui avait absorbé 80 grammes d'acide lactique dans l'espace de quatre jours, NENCKI et SIEBER [5] n'en ont pu retrouver aucune trace dans l'urine. Par contre, dans l'urine d'un autre malade, atteint de diabète, qui prenait plus de

1. *British Medical Journal*, 1897, 25 décembre, p. 1848.
2. *Zeitschrift für klinische Medizin.*, 1893, p. 70.
3. *Zeitschrift für physiologische Chemie*. 1894, vol. XIX, p. 401.
4. *Therapeutische Monatshefte*, 1901, p. 441.
5. *Journal für praktische Chemie*, 1882, vol. XXVI, p. 43.

Digitized by Google

4 grammes d'acide lactique par jour, STADELMANN [1] a retrouvé une quantité assez notable de cet acide.

Les faits que je viens de résumer, indiquent que, dans la lutte contre les putréfactions intestinales, il est plus utile, au lieu d'administrer l'acide lactique en substance qui est brûlé ou excrété par les reins, d'introduire dans l'organisme les bactéries lactiques vivantes. Celles-ci continuent à vivre dans les intestins, au milieu d'autres microbes,et deviennent un élément cultivé de la flore intestinale.Trouvant des matières sucrées pour leur entretien, elles produisent de l'acide lactique qui se répand dans le contenu intestinal, et empêchent sa putréfaction ainsi que les mauvaises fermentations.

Avec les aliments variés soumis à la fermentation lactique et consommés à l'état cru (tels que lait aigri, képhir, choucroute, concombre salé, etc.), les hommes, depuis des temps immémoriaux, introduisaient dans leur tube digestif des quantités énormes de microbes lactiques. De cette façon, et tout à fait inconsciemment, ils rémédiaient à l'effet nuisible de la putréfaction intestinale. Dans la Bible il est plusieurs fois question du lait aigri. Lorsque Abraham vit trois hommes s'approcher, il les invita chez lui et leur offrit « du lait aigri et du lait doux, ainsi qu'un veau qu'on avait apprêté » (Genèse XVIII, 8). Dans son cinquième livre, Moïse énumère les aliments que Jahve a accordés à son peuple : « Il lui a fait manger le lait aigri des vaches et le lait des chèvres avec la graisse des agneaux et des moutons, des animaux de Bascan et des boucs avec de la graisse des rognons » [2]...

En Egypte on mange depuis la plus haute antiquité une sorte de lait aigri, préparé avec du lait de buffle, de vache ou de chèvre, et connu sous le nom de « Leben raib ». Un aliment de même nature, la « Yahourth », est très répandu parmi les populations de la péninsule balkanique. En Algérie les indigènes fabriquent aussi une sorte de Leben qui se distingue cependant de celui de l'Egypte.

En Russie le lait aigri est consommé en grande quantité et sous deux formes. D'abord c'est le « prostokwacha » ou lait cru spontanément coagulé et aigri, et ensuite le « varénetz » ou lait bouilli et ensemencé avec un levain.

Dans l'Afrique Méridionale divers peuples noirs se servent de lait aigri comme aliment principal. Chez les Mpéséni « le lait caillé, presque solidifié, est la nourriture nationale ». « La viande au contraire n'est mangée par eux que dans les grandes circonstances » [3]. Les Asséoués (une peuplade du plateau Nyassa-Tanganyka), de même que les Zoulous et les Ouankondés, ne consomment le lait qu'à l'état de fromage frais en y mélangeant du sel et du piment [4].

Je tiens de M. le Dr LIMA à Mossamédès (Afrique occidentale) le fait que les indigènes de beaucoup de régions du sud de l'Angola se nourrissent presque exclusivement de lait. Ils emploient la crème pour se frotter la peau, dans l'intention de la rendre plus souple, tandis que le lait devenu aigre et coagulé leur sert comme nourriture.

Le même fait a été observé par M. NOGUEIRA, il y a environ cinquante ans, lors de ses voyages dans la province d'Angola.

Selon les pays, le lait caillé présente certaines modifications qui proviennent de la flore microbienne des diverses régions, de même que les fromages sont différents dans les différents pays. La grande majorité, sinon la totalité des laits aigris que l'on obtient par des procédés naturels, contiennent en outre des microbes lactiques, des levures capables de produire de l'alcool. C'est surtout le képhir et le koumiss, c'est-à-dire le lait de vache ou de jument fermenté qui accuse une notable fermentation alcoolique. Le koumiss est une boisson populaire très répandue parmi les Kirghises, Tartars et Kalmouks, peuples nomades de la Russie orientale et de l'Asie qui font un grand élevage de chevaux. Le képhir est au contraire la boisson nationale des montagnards du Caucase, Ossétines, et autres.

On pensait que le képhir agit uniquement comme un aliment qui se digère plus facilement que le lait, car la fermentation qu'il subit amène la dissolution d'une

1. *Archiv für experimentelle Pathologie*, 1883, vol. XVII, p. 442.
2. Deutéronome, XXXII, 14.
3. FOA, *La traversée de l'Afrique*, p. 75.
4. *Ibid.*, p. 111.

Digitized by Google

partie de la caséine. Avec du képhir on boirait donc du lait à moitié digéré. Cette opinion ne peut plus être soutenue. M. HAYEM pense que l'action favorable du képhir est due à sa teneur en acide lactique qui peut remplacer l'acide de l'estomac et exercer en même temps une certaine action antimicrobienne. Ce dernier fait ne peut être contesté et résulte, entre autres, des expériences de M. ROVIGHI, dont nous avons parlé dans les « Etudes sur la Nature Humaine » et d'après lesquelles le képhir fait diminuer la quantité des éthers sulfo-conjugués dans l'urine. Si le képhir empêche les putréfactions intestinales, cela tient certainement aux microbes lactiques qu'il renferme en abondance.

Le képhir, si utile dans certains cas, ne saurait être recommandé comme un aliment à employer régulièrement pendant très longtemps, comme cela est nécessaire lorsqu'on veut combattre l'effet chronique de la putréfaction intestinale. Le képhir est le résultat des fermentations lactiques et alcooliques superposées. Il contient jusqu'à un pour cent d'alcool, dont l'absorption journalière pendant de longues années n'est guère désirable. Les levures qui le produisent sont capables de s'acclimater dans le tube digestif de l'homme et d'y exercer une action favorisante sur des microbes infectieux, tels que le bacille de la fièvre typhoïde et le vibrion du choléra asiatique.

Un autre inconvénient du képhir consiste dans la variabilité trop grande de sa flore, dont l'action est loin d'être suffisamment connue. Aussi on n'a réussi que d'une façon très imparfaite à produire du képhir avec des cultures pures de microbes, ce qui serait une condition très importante pour un usage prolongé de cette boisson. En préparant le képhir avec la « graine », on risque d'introduire des microbes nuisibles qui peuvent amener des fermentations anormales. Aussi M. HAYEM défend-il le képhir aux personnes chez lesquelles les aliments séjournent trop longtemps dans l'estomac. « Retenu dans cet organe, le képhir continue à fermenter et s'y développe, ainsi que dans tout le contenu stomacal, des fermentations accessoires, butyriques, acétiques, qui ne tardent pas à aggraver les troubles digestifs » (l. c. p. 619).

Puisque c'est la fermentation lactique et non la fermentation alcoolique qui rend le képhir si utile, il est tout naturel de le remplacer par le lait aigri, dans lequel l'alcool n'existe qu'en faibles traces et même où il est complètement absent.

Le fait que tant de populations font du lait aigri un usage habituel et l'emploient comme aliment essentiel, est garant de son utilité. M. NOGUEIRA nous écrit qu'il a été étonné après une longue période d'absence, de revoir les indigènes du district de Mossamédès très bien conservés sans présenter de signes de sénilité. M. le Dr LIMA de son côté nous affirme que parmi les indigènes de la région du Sud de l' Angola « on trouve beaucoup d'individus d'une extraordinaire longévité. » Quoique très maigres et secs, ces vieillards sont très actifs et capables de faire de longs voyages.

Un étudiant bulgare à Genève, M. GRIGOROFF, a été étonné de rencontrer un grand nombre de centenaires dans une région de la Bulgarie, où le lait aigri — yahourth — constitue l'aliment essentiel. Parmi les centenaires, recueillis dans le mémoire de M. CHEMIN, plusieurs faisaient du laitage leur principal nourriture. Ainsi une demoiselle Marie PRIOU, dans la Haute-Garonne, morte en 1838, à l'âge de 158 ans, avant conservé toutes ses facultés, n'a vécu, pendant les dix dernières années que de fromage et de lait de chèvre » (l. c., p. 109). Un laboureur de Verdun, Ambroise JANTET, mort à 111 ans, en 1751 « ne mangeait que du pain d'orge sans levain et ne buvait que de l'eau ou du petit lait » (p. 133). Une femme, Nicole MARC, morte âgée de 110 ans, au château de Colemberg (Pas-de-Calais), bossue et estropiée, « ne vivait que de pain et de laitage. » Ce n'est que vers la fin de sa vie, « que l'on était parvenu, à force de sollicitations, à lui faire prendre un peu de vin » (CHEMIN, p. 139).

Nous devons à l'obligeance de M. SIMINE, ingénieur au Caucase, la communication suivante, tirée du journal *Tiflissky Listok*, 8 octobre 1904. Dans le village Sba, du district de Gori, habite une vieille femme Ossétine THENSE ABALVA, dont l'âge est évalué à environ 180 ans. Cette femme est encore assez valide et est capable de s'occuper du ménage et de coudre. Quoique courbée, elle marche d'un pas assez assuré. THENSE n'a jamais fait usage de boissons alcooliques; elle se lève

Digitized by Google

de bonne heure et sa principale nourriture consiste en pain d'orge et en bas beurre retiré après le barratage de la crème. Or, le bas beurre est un liquide très riche en microbes lactiques.

Une américaine, Madame Jenny READ, m'écrit que son père « un vieillard de 84 ans, doit sa santé au lait caillé qu'il prend depuis 40 ans ».

Le lait caillé et les autres produits de laitage, dont il s'agit dans les faits rapportés, sont dus au travail des microbes lactiques qui donne de l'acide lactique au dépens du sucre de lait. Puisque tant de variétés de laits aigris consommés sur une si vaste échelle, ont largement fait leur preuve, on pourrait croire que n'importe laquelle pourrait servir pour une consommation régulière dans le but d'empêcher les putréfactions intestinales.

Au point de vue du goût, c'est pour nous le lait aigri, préparé avec du lait cru, qui est de beaucoup le meilleur. Seulement, lorsqu'il s'agit d'un aliment que l'on doit consommer pendant un temps très long, c'est encore le point de vue d'hygiène qui doit dominer. Or, il n'est pas douteux que la « prostokwacha » russe, ainsi que n'importe quel autre lait cru aigri, doivent être absolument rejetés. Le lait cru renferme toute une flore de microbes, parmi lesquels se rencontrent quelquefois des microbes nuisibles. Le bacille de la tuberculose bovine n'y est pas très rare. D'autres microbes, capables de provoquer des troubles de la santé, peuvent s'y trouver aussi. D'après les recherches de HEIM [1], les vibrions du choléra asiatique, ajoutés à du lait cru, s'y conservent même lorsque le lait est devenu tout à fait aigre. Dans les mêmes conditions, les bacilles de la fièvre typhoïde se sont conservés vivants jusqu'à 35 jours. Ce n'est qu'après 48 jours de séjour dans le lait complètement aigri que ces bacilles ont trouvé la mort.

Comme le lait cru contient presque toujours des traces de matières fécales de vache, il arrive quelquefois que des microbes nuisibles s'y introduisent et y restent vivants malgré la coagulation acide du lait. Les microbes lactiques empêchent bien la pullulation de ces microbes, ainsi que des microbes de la putréfaction, mais ils sont incapables de les détruire. D'un autre côté le lait cru contient souvent des champignons (levures, torulas, oïdium) qui peuvent favoriser le développement des microbes nuisibles, tels que le vibrion cholérique et le bacille de la fièvre typhoïde.

La consommation prolongée du lait aigri cru augmente donc le risque d'introduction dans l'organisme de ces microbes si dangereux. Cette éventualité oblige à recourir aux laits aigris préparés avec du lait préalablement chauffé. On pourrait croire que dans ce but le meilleur moyen serait de stériliser le lait, afin de détruire tous les microbes qu'il contient. Seulement, comme pour cela il faut le chauffer à 110 ou 120 degrés, le mauvais goût qu'il acquiert le rend impropre à la consommation. D'un autre côté la pasteurisation du lait au-dessus de 60 degrés est insuffisante pour le débarrasser sûrement des bacilles tuberculeux et des spores de bacilles butyriques. Il faut donc choisir le terme moyen et se contenter de faire bouillir le lait pendant quelques minutes. Dans ces conditions tous les bacilles tuberculeux, ainsi que les spores de certains bacilles butyriques [2] sont sûrement tués et il ne reste plus que quelques spores butyriques et les spores du *bacillus subtilis* qui ne peuvent être détruits qu'à des températures plus élevées.

Comme plusieurs variétés de laits aigris, telles que le « varénetz », le yahourth, le leben, etc., sont préparés avec du lait bouilli, on pourrait supposer que ces laits remplissent facilement les conditions nécessaires pour une alimentation prolongée. Un examen plus approfondi de la question nous prouve cependant le contraire.

Le lait bouilli, pour subir une bonne fermentation lactique, doit être ensemencé avec du ferment préparé d'avance. Il ne s'agit pas ici, comme on le pense quelquefois, de la présure, mais bien de ferments organisés, c'est-à-dire de microbes. En effet, dans la préparation de ces laits aigris il entre un levain, désigné entre autres appellations sous le nom de « Maya », levain qui, outre les microbes lactiques, en contient plusieurs autres. Ainsi, d'après MM. RIST et KHOURY [3] le leben d'Egypte renferme une flore composée de cinq espèces, parmi lesquelles trois bactéries et deux

1. *Arbeiten a. d. k. Gesundheitsamte*, 1889, Vol. V, pp. 297-304.
2. P. ex. le bacille butyrique mobile, d'après GRASBERGER et SCHATTENFROH, *Archiv für Hygiene*, 1902, vol. XLII, p. 246.
3. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1902, p. 65.

Digitized by Google

levures. Les premières produisent de l'acide lactique, tandis que les secondes donnent de l'alcool. Quoique le leben ait une consistance assez solide, tandis que le képhir est une boisson, l'analogie entre les deux est grande. Dans les deux cas il s'agit de fermentations lactique et alcoolique superposées. Les remarques que nous avons faites au sujet du képhir s'appliquent donc aussi au leben d'Egypte.

Par l'intermédiaire de M. le Professeur MASSOL, à Genève, nous avons pu nous procurer un échantillon de yahourth bulgare, dont la flore a été étudiée par son élève, M. GRIGOROFF. Dans notre laboratoire ce lait aigri a fait l'objet de recherches de M. le Dr MICHELSOHN. Les deux observateurs y ont trouvé plusieurs microbes, bactéries lactiques et levures. En général la flore du yahourth est analogue à celle du leben, sans que toutes deux soient identiques sous tous les rapports. Dans un levain du yahourth que nous avons trouvé dans le commerce à Paris, nous avons également rencontré plusieurs microbes et, entre autres, une torula rose, pareille à celle qui favorise si bien la fièvre typhoïde et le choléra dans les expériences sur les petits lapins.

Somme toute, les laits aigris, préparés avec du lait bouilli, ont tous cet inconvénient qu'ils sont produits avec des levains qui, en dehors des microbes lactiques utiles, contiennent d'autres microbes, indifférents ou même nuisibles. Voici pourquoi il a fallu modifier la technique de la préparation du lait aigri et, au lieu d'y introduire toute une flore microbienne, se contenter d'y ensemencer des cultures pures de microbes lactiques.

Comme un des bacilles, isolé du yahourth d'origine bulgare, s'est montré, d'après les recherches du regretté HEUPEL, très apte à produire une très forte fermentation lactique, il a été tout naturel d'essayer de préparer avec ses cultures pures du lait aigri. Il a été facile de constater que ce bacille (que l'on désigne quelquefois sous le nom de bacille bulgare) [1] qui est de beaucoup le meilleur producteur d'acide lactique, fait coaguler en peu d'heures le lait bouilli et fournit un lait aigri sans concours d'aucun autre microbe. Mais, comme ce bacille attaque en même temps les graisses, il communique au lait un désagréable goût de suif qui le rend impropre à la consommation. Pour remédier à cet inconvénient, il a fallu associer au bacille bulgare un autre microbe lactique, choisi parmi ceux qui sont inoffensifs pour l'homme et même pour les petits animaux de laboratoire, les plus sensibles aux divers microbes. On est donc arrivé à préparer du lait aigri exclusivement à l'aide de bactéries lactiques, à l'exclusion de ferments alcooliques et de n'importe quel autre microbe.

Comme, pour un usage prolongé, la consommation de trop de matières grasses n'est point désirable, il faut préparer le lait aigri avec du lait écrémé. Après avoir été bouilli et refroidi, ce lait est ensemencé avec des cultures pures de microbes lactiques, en quantité suffisante pour empêcher la germination des spores contenues dans le lait et qui n'ont pas été détruites par l'ébullition. Selon la température, la fermentation dure un nombre d'heures plus ou moins grand et aboutit à la préparation d'un lait caillé aigri, agréable au goût et capable d'entraver les putréfactions intestinales. Ce lait, consommé à la ration de 500 à 700 centimètres cubes par jour, régularise la fonction intestinale et exerce une action favorable sur la sécrétion des reins [2]. Aussi peut-on le recommander dans beaucoup de troubles du tube digestif et de l'appareil urinaire et dans plusieurs maladies de la peau.

Le bacille bulgare, contenu dans les yahourths, ainsi que dans le lait aigri, préparé avec des cultures pures de microbes lactiques, est capable de vivre à des températures élevées et s'installe dans les intestins de l'homme pour former un des éléments de la flore intestinale, ainsi qu'il a été démontré par M. le Dr Michel COHENDY.

Le lait aigri, préparé d'après les règles que nous venons d'exposer, a été analysé par M. FOUARD, préparateur à l'Institut Pasteur. A une période où ce lait est prêt pour être consommé, M. FOUARD y a trouvé environ 10 grammes d'acide lactique par litre. En plus, une assez notable quantité (environ 38 %) de caséine a été

1. Il ne faut pas croire que ce bacille ne se trouve que dans du lait bulgare. Le même microbe a été isolé du Leben d'Egypte et se rencontre dans tous les yahourths.

2. On peut prendre le lait aigri à n'importe quel moment de la journée, en dehors ou pendant les repas.

Digitized by Google

solubilisée par la fermentation, ce qui montre que dans ce lait aigri les matières albuminoïdes ne sont pas moins préparées pour la digestion que dans le képhir. Le phosphate de chaux qui constitue la majeure partie des substances minérales du lait, a été solubilisé pendant la fermentation dans la proportion de 68 %. Toutes ces données ne font que confirmer les bonnes qualités du lait aigri, préparé avec des cultures pures de bactéries lactiques.

Les personnes qui, pour une raison quelconque, ne supportent pas le lait, peuvent prendre des bacilles bulgares en culture pure. Seulement, comme ces microbes ont besoin de sucre pour produire de l'acide lactique, il faut, en les absorbant, consommer quelques aliments sucrés (confiture, bonbons, betterave, etc.)

Les microbes lactiques sont capables de donner de l'acide lactique non seulement au dépens du sucre de lait, mais aussi avec d'autres sucres. Pour ce qui concerne le bacille bulgare, il a été établi par M. Remy que le sucre de canne ou de betterave (saccharose) lui convient très bien pour la production d'acide lactique.

Le lecteur peu renseigné sur ces matières sera peut-être étonné que l'on préconise l'absorption d'une grande quantité de microbes, tellement est courante l'opinion que tous les microbes sont malfaisants. Elle est cependant tout à fait erronée: il y a bien des microbes utiles et les bactéries lactiques occupent dans leur rang une place d'honneur. Du reste, on essaye même de remédier à certaines maladies par l'administration des cultures bactériennes. C'est ainsi que M. Brudzinsky [1] a employé contre certaines affections intestinales des nourrissons des cultures de microbes lactiques, et M. le Dr Tissier [2] en use largement dans le traitement des maladies du tube digestif des enfants et des adultes.

En ce qui concerne le problème que nous poursuivons dans cette étude la pratique consisterait donc soit dans la consommation du lait aigri, préparé avec une association de bactéries lactiques, soit dans l'ingestion de cultures pures du bacille bulgare, en même temps que d'une certaine quantité de sucre de lait ou de saccharose.

Depuis environ sept ans nous avons introduit dans notre régime le lait aigri que nous préparions d'abord avec du lait bouilli, ensemencé avec un levain lactique. Depuis, nous avons modifié le mode de préparation et finalement nous nous sommes arrêtés à la méthode de cultures pures que nous venons d'exposer. Nous sommes contents du résultat obtenu et nous pensons qu'une expérience aussi longue suffit pour justifier notre opinion. Plusieurs de nos amis, dont quelques-uns souffrent de troubles intestinaux ou rénaux, ont suivi notre exemple et nous ont manifesté leur satisfaction. Nous pensons donc que, dans la lutte contre les putréfactions intestinales, les bactéries lactiques peuvent rendre un service indéniable. Mais il est bien entendu que nous ne proclamons nullement ces microbes comme un remède capable d'amener une grande longévité, comme le remède contre la vieillesse. Ce n'est que dans un avenir plus ou moins long que l'on pourra se faire une opinion sur cette question.

Dosages du silicium dans les ferrosiliciums et les siliciures métalliques.

Par Ad. JOUVE

Ingénieur
Ancien préparateur de Chimie à l'Ecole Polytechnique.

Dans une étude sur les ferrosiliciums que nous avons publiée dans la *R. G. C.* (T. V, n° 13, 29 juin 1902) nous signalions déjà l'insuffisance de l'évaporation prolongée au B. M. pour insolubiliser la silice (*loc. cit.*, p. 248). Nous indiquions la

1. *Jahrbuch für Kinderheilkunde*, N. F. 12 *Ergaenzungsheft*, 1900.
2. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1905, p. 295.

Digitized by Google

nécessité de porter la masse à 125-130° au moins, pour éviter des erreurs atteignant jusqu'à 1,5 et 2 % de silice.

La récente publication de M. Emile JABOULAY, chef de Laboratoire de la Société anonyme électrométallurgique d'Ugine, vient confirmer ces résultats que nous avions énoncés en 1902.

L'emploi du creuset de platine n'est pas toujours très pratique en raison de la grande altérabilité de ce métal, par exemple dans le cas de chauffage au gaz acétylène, qui toujours riche en composés sulfurés et phosphorés vient altérer rapidement le dit creuset.

L'emploi du carbonate de soude nous a paru présenter certains inconvénients résultant de son peu de fusibilité.

Nous employons comme matériel le creuset de nickel pur ou mieux un creuset de ferronickel à 10 % de fer (*R. G. C.* juin 1902), ce qui permet d'avoir économiquement plusieurs creusets en usage et d'employer des creusets un peu vastes pour éviter les projections qui ont toujours lieu, même avec le carbonate de soude sec.

Au lieu et place du carbonate de soude, nous préférons employer la soude ou la potasse plus fusible et qui attaque plus facilement les ferrosiliciums et les siliciures, même à basse teneur en silicium.

Nous allons décrire la méthode que nous employons dans nos laboratoires pour les essais commerciaux que nous sommes appelés fréquemment à effectuer, ainsi que pour contrôler nos résultats de fabrication d'alliages siliciés aux usines de Villelongue (Hautes-Pyrénées). C'est cette même méthode qui est employée dans lesdites usines pour suivre la fabrication. C'est également cette méthode qui a été appliquée aux usines de Saint-Béron (Savoie) pour une fabrication analogue.

Nous pulvérisons au mortier d'Abich l'échantillon moyen jusqu'à ce qu'il passe intégralement au tamis n° 200. Nous pesons de cet alliage pulvérisé 0,200 à 0,500 suivant la richesse en silicium, très exactement.

D'autre part, on fait fondre dans le creuset de nickel 15 grammes de soude ou potasse caustique additionnée de 2 grammes d'azotate de potasse pur. On porte au rouge sombre jusqu'à ce que toute l'eau soit chassée et que le nitrate de potasse commence à se décomposer.

On laisse refroidir sans laisser prendre en masse et on projette par petites fractions la pesée de l'alliage. Quand la teneur en silicium est très élevée, nous mélangeons préalablement tout le métal pesé avec deux ou trois fois son poids d'azotate de potasse fondu et pulvérisé.

On chauffe ensuite le creuset couvert avec précaution au début, puis plus fortement jusqu'au rouge sombre et en agitant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence que celle produite par la décomposition du nitrate de potasse. On maintient cette température quelques minutes pour plus de sûreté et on laisse refroidir.

On détache la masse du creuset comme d'habitude en reprenant par l'eau bouillante, puis on ajoute peu à peu de l'acide azotique quadrihydraté pur jusqu'à saturation et un léger excès. On évapore au B. M. jusqu'à commencement de pellicule que l'on redissout par une goutte d'eau. A ce moment-là on ajoute au résidu son volume d'acide azotique quadrihydraté et on évapore au B. M. à nouveau.

Quand l'évaporation devient difficile, on la termine au bain de sable sans aller jusqu'à sec et au contraire en maintenant AzO^3H en présence par des additions successives, si nécessaire. Il est indispensable que pendant l'évaporation au bain de sable, l'acide entre en ébullition et pour éviter les pertes par projections on couvre la capsule de porcelaine avec un entonnoir renversé.

De cette façon, la silice est formée et séchée en présence d'acide azotique bouillant, car elle a été portée à une température voisine de 130°.

On reprend par l'eau en ajoutant un peu de HCl, destiné à aider la redissolution de quelques azotates de fer qui ont pu s'insolubiliser temporairement dans l'acide azotique chaud et concentré.

On filtre, lave, sèche, calcine et pèse le résidu.

Avec cette méthode, nous évitons deux filtrations, deux évaporations, et nous n'avons qu'une évaporation et une filtration, soit moitié chance d'erreur seulement.

La silice est parfaitement insolubilisée, le seul inconvénient qu'elle présente est

Digitized by Google

d'être gélatineuse, par suite le lavage complet en est délicat et minutieux. Elle est parfaitement blanche après calcination et les résultats obtenus sont extrêmement exacts.

Laboratoire d'analyses et de recherches. AD. JOUVE ET Cie.

BIBLIOGRAPHIE

Hygiène, par M. le Dr WEILL-MANTOU. Un volume in-8 jésus, broché. 3 fr. 50. Lib. Armand COLIN, Paris, 1906.

Ce livre s'inspire des idées qui président à la refonte actuelle des programmes scolaires. L'hygiène y revêt un aspect nouveau ; les notions d'anatomie et de physiologie, qui figurent déjà dans les ouvrages de sciences naturelles, n'y apparaissent plus qu'incidemment, dans la mesure où elles sont nécessaires à l'intelligence du texte, alors qu'au contraire les incursions dans le domaine pathologique s'y sont multipliées et étendues. Un enseignement de l'hygiène s'adressant au public n'a en effet sa raison d'être que s'il a une portée immédiate et pratique, que s'il sert de prologue à l'organisation de la défense collective contre les maladies évitables. Telle est l'idée maîtresse qui a guidé l'auteur dans les développements donnés à son sujet.

Un premier chapitre est consacré à l'histoire générale des microbes, qui domine aujourd'hui toute l'hygiène et donne la clé des problèmes que soulève la prophylaxie des maladies infectieuses, de la tuberculose en particulier. — L'auteur passe ensuite successivement en revue l'hygiène de la respiration avec les dangers de l'air confiné que crée le logement insalubre, — l'étude de la lumière et les lois de l'éclairage, — celle des boissons et des aliments aves les règles qui les rendent salubres, — puis l'hygiène de la personne et l'hygiène de la maison ; — enfin, comme épilogue, application des principes généraux est faite à l'hygiène scolaire.

Ce livre s'adresse à toutes les personnes qui désirent se mettre au courant des tendances actuelles de l'hygiène. — X.

Cours Municipal d'Electricité, par L. BARBILLION, professeur de physique industrielle à la Faculté des Sciences, directeur de l'Institut Electrotechnique de l'Université de Grenoble. Lib. E. BERNARD, Paris (1907).

L'enseignement de l'Electricité industrielle à l'Université de Grenoble, a revêtu dès l'origine un caractère spécial de simplicité et d'utilitarisme immédiat, qui lui a attiré la sympathie du monde industriel ; le public y a trouvé sous une forme mathématique simple, ne faisant appel au calcul que dans le cas de réelle nécessité, les éléments d'information technique et les principes fondamentaux d'une science dont les applications sont aujourd'hui innombrables, mais dont les méthodes d'exposition ne sont pas toujours, loin de là, à la portée de tous.

Le « Cours municipal d'Electricité » de l'Université de Grenoble, le premier en France de ce genre, puisque créé il y a plus de treize ans, par M. JANET, actuellement professeur à l'Université de Paris, continué par M. PIONCHON, professeur à l'Université de Dijon et par M. BARBILLION, aujourd'hui directeur de l'Institut électrotechnique de Grenoble, a eu l'heur de rencontrer la faveur d'un public toujours nombreux et sympathique, en dehors même des élèves de l'Institut auxquels il était plus spécialement destiné. Chaque année, les leçons des divers professeurs qui se sont succédé à la chaire d'Electricité industrielle de l'Université de Grenoble ont été suivies par une clientèle de praticiens, ingénieurs, officiers, etc., qui venaient leur demander justement ces connaissances pratiques, en général si difficiles à rencontrer, comme nous le signalions tout à l'heure, sous une forme accessible à des auditeurs possédant une instruction mathématique moyenne.

C'est le Cours professé en 1904-1905 par M. le professeur BARBILLION et consacré à « La production et l'utilisation industrielle des courants continus », que nous présentons aujourd'hui au lecteur. Une première édition autographiée de ces leçons, tirées à plusieurs centaines d'exemplaires, a été épuisée presqu'à son apparition.

Un tel succès, à cette époque de pléthore et de surproduction de la littérature technique, peut être fait pour surprendre. Il s'explique aisément. L'Institut électrotechnique de Grenoble occupe aujourd'hui dans l'enseignement indus-

Digitized by Google

triel une place prépondérante. La préparation qu'il assure à ses élèves-ingénieurs électriciens est hautement appréciée en France et à l'Etranger, qui, de plus en plus, lui confie la formation définitive, spécialisatrice dans la carrière électrique, d'ingénieurs-mécaniciens sortis de ses écoles.

Nous ne doutons pas que les Cours d'électricité industrielle de l'Université de Grenoble, ne rencontrent auprès de notre clientèle la même faveur que nos précédentes publications. C'est donc en toute confiance et persuadés qu'il lui rendra les plus grands services, que nous lui offrons cet intéressant ouvrage, établi sous la forme même des leçons originales qui ont obtenu le plus juste et le plus mérité succès.

E. BERNARD.

PRÉFACE DE LA DEUXIÈME ÉDITION
QUI VIENT DE PARAITRE :

Ces leçons résument une partie de l'enseignement électrotechnique donné à notre Institut dans les cours que nous y avons professés en 1903-1904 et 1904-1905 (Courants continus). Le domaine de l'électricité industrielle est aujourd'hui si vaste que le lecteur ne sera certainement pas surpris de ne trouver, dans cet ouvrage, qu'une partie de ce qu'un ingénieur électricien doit savoir.

Etudier d'une manière approfondie, dans tous leurs détails, les multiples applications de l'électricité industrielle, constituerait une œuvre hors de proportion avec les limites de ce traité. A l'Institut électrotechnique comme dans les écoles analogues, des cours et conférences consacrés aux applications électromécaniques, électrochimiques existent, qui donnent aux élèves-ingénieurs toutes les notions pratiques nécessaires à l'exercice de leur profession. Ce que nous avons voulu constituer en ces quelques leçons, c'est un résumé des principes fondamentaux de la technique électrique, une sorte de corps de doctrines, rassemblant sous forme de cadres, les idées générales dont la compréhension parfaite et la possibilité permanente d'utilisation peuvent seules rendre possibles pour l'ingénieur la réalisation d'un projet, ou même, but plus modeste, l'interprétation d'un essai de machines.

Nous n'ignorons pas qu'étant donnée l'actuelle richesse de la littérature électrotechnique, le présent ouvrage, sur bien des points, ne pourrait être considéré comme original. Il n'est, du reste, que la reproduction intégrale de nos leçons dans la forme même de la première édition (1904-1905) aujourd'hui épuisée. Tel quel, nous pensons cependant qu'il pourra rendre aux futurs praticiens quelques services.

BARBILLION.

Cours de mécanique, par A. BAZARD, professeur de mécanique à l'Ecole d'Arts et Métiers de Cluny, ancien professeur des Ecoles de Châlons et d'Angers. Lib. E. BERNARD, Paris (1906).

Ce cours de mécanique correspond au programme des Ecoles d'Arts et Métiers ; aussi la plus large place a-t-elle été faite à la partie pratique. Un premier volume de théorie permet d'aborder rapidement la mécanique appliquée, qui fait l'objet de trois autres volumes.

Il existe de nombreux traités de mécanique : les uns sont trop théoriques et trop élevés pour des débutants ; dans les autres on a exclu toute théorie, pour ne conserver que la partie technologique, jointe à une agglomération de formules plus ou moins empiriques. Ici, au contraire, après avoir établi les principales formules, on les a fait suivre immédiatement d'applications numériques destinées à en faciliter l'emploi. Ces exercices sont indispensables pour éviter les erreurs qui se produisent trop souvent, lorsqu'il s'agit de remplacer, dans une formule, des lettres par les valeurs correspondantes. De nombreux problèmes à résoudre, suivis de l'indication des résultats, permettront au lecteur de se familiariser avec ces applications, le choix des unités, etc.

D'autre part, on remarquera que, si les grands travaux d'art ont fait l'objet de nombreux ouvrages, on ne trouve que peu d'exemples de constructions simples. C'est pourquoi presque tous les exercices proposés ont été choisis parmi les objets usuels, que tout le monde connaît et a sous la main, et pour lesquels les vérifications sont faciles : organes de bicyclette, clef de serrure, échelle, etc.

On comprendra sans peine qu'un ouvrage de cette nature s'en tienne aux généralités ; néanmoins, il contient un grand nombre de renseignements, que les élèves seront heureux de retrouver après leur sortie de l'Ecole lorsqu'ils seront dans l'industrie.

Enfin cet ouvrage est rendu accessible à tous par l'adjonction d'une note sur les sommations placées à la fin du premier volume. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

HENRI MOISSAN[1]

PAR M. ARMAND GAUTIER,
Membre de l'Institut

La mort prématurée de H. MOISSAN est une perte immense pour la France et pour le monde scientifique. Il fut l'un des puissants ouvriers de cette chimie moderne dont les progrès ont tant contribué, depuis un peu plus d'un siècle, à augmenter la richesse publique et le bien-être général. Le sort implacable nous l'enlève en pleine force de production à l'âge de 54 ans ! C'est un grand malheur.

HENRI MOISSAN 1852-1907

En 1876, alors que MOISSAN, élève de FRÉMY et de DEHÉRAIN, au laboratoire du Muséum d'histoire naturelle, venait à peine de publier son premier travail sur la respiration des feuilles à l'obscurité, le grand chimiste J.-B. DUMAS disait, à la mort du bien regretté Ch. SAINTE-CLAIRE DEVILLE : « Notre pays tient largement sa place en chimie organique, il néglige trop la chimie des corps inorganiques. Souhaitons que bientôt se réveille, dans la génération qui nous suit, un jeune

1. En reproduisant la notice nécrologique, consacrée par M. Armand GAUTIER à M. Henri MOISSAN, dans le dernier numéro de *La Nature*, nous ne saurions mieux exprimer à nos lecteurs les sentiments de profond regret que nous inspire la mort prématurée de ce Maître, qui fut dès le début un des fidèles amis de la *Revue Générale de Chimie*, à laquelle il portait le plus vif intérêt.
N. D. L. D.

Digitized by Google

savant qui, reprenant la chimie minérale, sache la féconder et la rajeunir ». Ce vœu de J.-B. DUMAS ne semblait pas alors près de se réaliser. Les progrès de la chimie organique étouffaient partout, mais surtout en France et en Allemagne, ceux de cette chimie, alors démodée, qui nous a fourni les métaux, l'acide sulfurique, la soude, le verre, le chlore, l'iode, le sel marin, les phosphates, le nitre et la plupart des engrais artificiels dont ne peut plus se passer notre agriculture. On délaissait la chimie minérale parce que paraissaient épuisés les riches filons d'où étaient sorties tant d'utiles découvertes.

Les recherches de Henri MOISSAN ont démontré l'erreur d'un tel jugement; il a fait renaître un mouvement de curiosité autour des grands problèmes de la chimie minérale; il en a démontré l'indéfinie fécondité. Il a fait voir ce que peut tirer de l'étude des corps bruts l'ingéniosité d'un esprit perspicace, habile, aidé des méthodes exactes, et poursuivant ses audacieuses conceptions grâce à ce puissant outil, l'énergie électrique, que, jusqu'à lui, on n'avait pas su bien utiliser dans nos laboratoires.

Sa première grande découverte fut l'isolement du fluor. On connaissait les fluorures ou fluates depuis SCHEELE; quelques chimistes avant MOISSAN avaient même entrevu le fluor, mais aucun avant lui n'avait su le séparer nettement de sa combinaison, encore moins manier ce corps extraordinaire qui détruit à peu près tout ce qu'il touche. Le 20 juin 1888 MOISSAN annonçait à l'Académie des sciences, après de nombreuses tentatives infructueuses, qu'en soumettant à l'électrolyse à — 50° l'acide fluorhydrique rendu conducteur par du fluorure de potassium, il avait obtenu à l'électrode positive un gaz odorant, enflammant directement le silicium, le bore, le soufre, le charbon, l'iode lui-même, attaquant tous les métaux, jouissant à un degré éminent de toutes les propriétés du chlore et du brome dans la famille desquels le génie de J.-B. DUMAS l'avait provisoirement rangé depuis longtemps [1].

Le fluor est le corps électro-négatif par excellence: il déplace l'oxygène de ses combinaisons les plus stables, de l'eau par exemple, dont il le dégage à l'état d'ozone. Il attaque tous les sels métalliques. On peut désormais entrevoir le jour où l'industrie, le produisant à bon compte, permettra d'utiliser cet outil chimique le plus énergique de tous.

Je ne parlerai pas ici des multiples découvertes qui se rattachent à celle du fluor et qui l'ont préparée ou suivie dans le laboratoire de MOISSAN: fluorure de phosphore qu'il espérait transformer par oxydation au rouge en acide phosphorique et fluor libre; oxyfluorure de phosphore; fluorures et oxyfluorures de soufre; fluorures d'arsenic, de brome, d'iode, de carbone; éthers fluorhydriques.... C'est accessoirement, qu'entre ses mains la chimie minérale s'est enrichie de tous ces nouveaux corps.

L'énergie électrique, qui venait de lui fournir le fluor, allait être bientôt appliquée par MOISSAN à l'obtention des hautes températures, jusque-là inabordables, ou du moins pratiquement inutilisées.

En décembre 1892, il construisait à l'École normale ce four électrique dont il allait tirer un si grand parti. C'est un simple bloc de chaux ou de calcaire, creusé en son centre d'une cavité pouvant servir de creuset et recouvert d'une plaque de même substance. Dans cette cavité pénètrent deux forts électrodes en charbon, entre l'extrémité desquels on fait éclater l'étincelle électrique. Avec une machine de 8 chevaux donnant 100 ampères avec 45 volts, on atteint facilement la température de 2.500°; avec 45 ampères et 70 volts on arrive à 3.000°. Les plus hautes températures maniées jusque-là par les chimistes étaient obtenues au moyen du chalumeau oxyhydrique et ne dépassaient pas 1.900°. C'est grâce à la combustion du gaz par l'oxygène que H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY fondirent aux Arts et Métiers les 500 kg. de platine iridié qui servirent à fabriquer les mètres internationaux. Dans le four définitif de MOISSAN on atteint rapidement 3.500°. A cette haute température non seulement le platine et la silice fondent rapidement, mais la plupart des sels et même des oxydes se dissocient. Le carbone lui-même et la silice se vola-

1. La première expérience qui a permis à MOISSAN d'isoler le fluor est du 26 juin 1886.

Digitized by Google

tilisent. C'est grâce à son four que MOISSAN put préparer les métaux et les métalloïdes les plus réfractaires obtenus la plupart, avant lui, à l'état de fontes carburées, azotées, siliciées, et toujours en faible quantité. De 1894 à 1895, il prépare à l'état pur en proportions relativement grandes, et à l'état cristallisé : le bore, l'uranium, le manganèse, le chrome, le tungstène, le vanadium, le titane, le molybdène. Les alliages de tous ces corps avec le fer et d'autres métaux sont à cette heure à l'étude ; plusieurs ont déjà donné des résultats industriels avantageux.

C'est en maniant ces hautes températures dans ces fours en chaux recevant le plus souvent un creuset de graphite et traversé par des électrodes de charbon que MOISSAN observa, incidemment, la formation du carbure de calcium. Il ne tarda pas à reconnaître que ce produit traité par l'eau dégage abondamment de l'acétylène. Obtenu d'abord par un heureux hasard, étudié ensuite de plus près, ce précieux carbure fut bientôt préparé en grand. L'industrie de la production de l'acétylène est née de cette découverte.

MOISSAN fit connaître un grand nombre d'autres carbures analogues au carbure de calcium, la plupart à peine entrevus jusque-là : carbures de manganèse, de vanadium, rhodium, iridium, lanthane, cérium, lithium, sodium, chrome, tungstène, tantale, molybdène, etc. ; toutes ces recherches se suivirent à courte échéance de 1894 à 1904, s'intercalant entre ses autres travaux.

La volatilisation du charbon dans l'arc électrique qu'il maniait tous les jours fut sans doute l'origine des réflexions de MOISSAN sur la genèse du diamant. On sait que NEWTON soupçonna que cette substance est combustible, et que LAVOISIER démontra définitivement, en 1772, qu'elle est uniquement formée de charbon cristallisé. Comment forcer le charbon amorphe de bois ou de sucre à prendre la structure cristalline ? Évidemment en en rendant mobiles les dernières particules ou molécules, c'est-à-dire en les volatilisant grâce à une température extrême, tout en empêchant qu'elles s'échappent à l'état de gaz, car on sait qu'à ces hautes températures, la vapeur de carbone cristallise non à l'état de diamant, mais de graphite. MOISSAN songea donc à volatiliser le charbon, mais en vase clos. Ce problème paraissait insoluble, car tous les vases fondent aux températures d'ébullition du charbon. Il le résolut cependant. Il remarqua que, quand la fonte de fer se solidifie, elle augmente de volume. Si donc on liquéfie la fonte, ou carbure de fer, dans un creuset de charbon chauffé au four électrique à 3.500°, de façon à faire dissoudre à cette fonte le maximum de vapeur de charbon, et qu'à ce moment on plonge tout à coup le creuset rouge éblouissant et son contenu métallique dans de l'eau glacée ou du plomb fondu, une croûte de fonte solidifiée se formera rapidement à la surface, emprisonnant le métal intérieur encore liquide dans la profondeur. En se refroidissant ensuite le métal fondu emprisonné se dilatera, mais maintenu par l'enveloppe métallique déjà solidifiée à l'extérieur, sa dilatation fera naître dans l'intérieur de ce bloc une pression énorme. Ainsi comprimée, la vapeur de charbon sera dans les conditions voulues pour que l'excès se sépare de la masse de carbure sous forme cristalline. Après refroidissement, il suffira de reprendre par les acides forts la masse métallique tout entière pour retrouver comme résidu inattaqué le charbon cristallisé à l'état de diamants microscopiques.

Après les avoir ingénieusement séparés des siliciures, carbures, azotures de fer qui les accompagnent, MOISSAN obtint de petits cristaux cubiques ou octaédriques, noirs ou transparents, de densité égale à 3,5, rayant le rubis et brûlant au rouge dans l'oxygène en donnant le poids voulu d'acide carbonique. Il annonçait à l'Académie des sciences sa découverte de la production artificielle du diamant, dans la séance de 6 février 1893.

Ainsi fut résolu, du moins au laboratoire, grâce à cette très ingénieuse méthode, le problème de la reproduction artificielle du diamant, découverte qui rendit aussitôt populaire le nom de MOISSAN. Un jour viendra peut-être où l'application du principe, dont il a démontré l'exactitude, permettra de créer sinon des diamants purs de grosseur pratique, au moins le *carbonado* qu'il a obtenu aussi, et dont l'extrême dureté permettra de garnir nos instruments de sonde ou de polissage de cette manière inaltérable à l'usure qui lui a fait donner ce nom d'ἀδάμας ou *indomptable*.

Digitized by Google

En même temps, et comme corollaire de ces recherches, MOISSAN étudiait les azotures, siliciures, borures qui se forment, ainsi que les diverses variétés de carbones et de graphites et leur manière de se comporter vis-à-vis des réactifs.

De 1899 à 1904, MOISSAN entreprit l'étude des azotures, amidures, siliciures des divers métaux. Il fit aussi connaître les caractères d'un grand nombre de combinaisons jusque-là entrevues à peine et classa les carbures métalliques qu'il avait systématiquement produits. Les uns, comme le carbure de calcium ou de lithium, donnent de l'acétylène au contact de l'eau froide; d'autres, tels que ceux d'aluminium, dégagent avec l'eau du gaz méthane pur, et répondent à une formule telle que Al^4C^3; d'autres donnent un mélange de méthane et d'acétylène, tels que ceux du groupe de la cérite; d'autres du méthane et de l'hydrogène; d'autres enfin, tels que les carbures de molybdène CMo^2, de tungstène CTu^2 ou de chrome, ne décomposent pas l'eau à froid. MOISSAN fonda, sur la décomposition de ces divers carbures préexistants dans le noyau central du globe, et se décomposant avec forte émission de chaleur au contact de la vapeur d'eau, une théorie de la formation des pétroles naturels. Il pense que les phénomènes volcaniques peuvent être en partie appliqués par la violente décomposition de ces carbures grâce à l'eau qu'ils rencontrent sous la couche terrestre.

L'étude d'une classe de combinaisons jusque-là délaissée, celle des hydrures, conduisit MOISSAN à nous faire connaître les hydrures de calcium, rubidium, cæsium, ainsi que des hydrures de silicium nouveaux. La plus curieuse propriété des hydrures alcalins est de se transformer en formiates sous l'influence de l'acide carbonique et de décomposer le cyanogène en donnant un cyanure métallique et de l'acide cyanhydrique. Cette étude amena bientôt MOISSAN à l'examen des métaux-ammoniums qu'il étudiait depuis deux ou trois ans.

Dans ces derniers temps, il tenta et parvint à distiller, grâce aux températures élevées de son four électrique, les éléments les plus réfractaires: le cuivre et ses alliages, l'étain, l'osmium, le ruthénium, le chrome, le manganèse, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le platine, le titane lui-même. Son dernier mémoire (*C. R. Acad. des Sciences*, 19 mars 1906, t. XLII, p. 673), consacré à la distillation du titane, le plus réfractaire de tous ces corps, arrive à cette conclusion bien imprévue que toutes les substances terrestres étant volatilisables à 3.500° dans le four électrique, la température du soleil, composé de ces mêmes matériaux, ne saurait à sa surface être beaucoup plus chaude en vertu de la loi des chaleurs latentes de volatilisation: mais il pensait qu'en raison de l'ascension des vapeurs surchauffées venues des profondeurs de l'astre, la température de sa surface peut varier entre les limites de 6.500° et 3.500°.

La vie de MOISSAN a été bien remplie. Au cours de ses 33 ans de laboratoire je compte plus de 200 mémoires ou notes importantes publiés par lui et je me garderais de prétendre, dans cette courte notice, avoir résumé tous ses travaux. Je néglige ses belles recherches sur les états isomériques des oxydes de chrome, de fer, de nickel, sur les amalgames qui lui permirent d'obtenir à basse température des métaux à l'état pur ou allotropique, ses recherches sur les gaz des fumeroles, etc. C'est cette magnifique œuvre scientifique tout entière que l'Académie de Stockolm a voulu récompenser, en 1906, en lui attribuant le prix NOBEL qu'il recevait quelques semaines avant sa mort. Il emporte dans la tombe bien des espérances, bien des idées et des projets de travail; mais il laisse une jeune école qui continuera son œuvre. Parmi ses collaborateurs ou ses élèves, qu'il me soit permis de citer DEHÉRAIN, son premier maître; DEWAR, avec qui il parvint à liquéfier le fluor; ÉTARD, son ami de la première heure; LEBEAU, son disciple et son aide dévoué dans les pénibles travaux du four électrique; MOUREU, CHARPY, SMILES, DILTHEY, O'FARRELLEY, WILLIAMS, MARTINSEN, STOCK, KROUSTNETZOF, HOFFMANN, etc., venus d'Angleterre, d'Allemagne, d'Amérique, pour étudier chez lui le maniement des hautes températures. Puissent-ils conserver et propager les idées et les méthodes de leur savant collaborateur et maître.

Pour moi, en déplorant la perte du grand chimiste qui vient de disparaître, je regrette aussi un confrère et un ami, toujours égal, aimable, généreux, bienveillant, modéré. S'il n'est plus, son œuvre reste, et puisse se réaliser à nouveau le

Digitized by Google

vœu de J.-B. DUMAS de voir bientôt surgir un digne continuateur de ses belles recherches.

Recherches sur la chimie des Vernis

PAR MARCEL GUEDRAS
Ingénieur-Chimiste

1° DE L'EMPLOI DE L'HUILE DE BOIS (WOOD-OIL) DANS L'INDUSTRIE DES VERNIS.

Jusqu'à ces temps derniers, l'industrie des vernis s'est tenue éloignée des publications périodiques qui permettent au technicien de se tenir au courant des recherches effectuées dans les laboratoires industrels. Sauf quelques travaux de grande valeur comme ceux de VIOLLETTE et de SCHUTZENBERGER puis dans ces derniers temps ceux de M. COFFIGNIER rien n'est pour ainsi dire connu des progrès de cette industrie.

M. Léon GUILLET était aussi de cet avis lors de la publication dans le *Génie civil* de son travail intitulé : « Les industries chimiques à l'exposition de 1900 et leurs progrès depuis l'exposition de 1889 ». Dans son article sur les vernis (*Génie civil*, 21 décembre 1901) nous lisons :

« Aucun progrès très sensible n'a été fait dans l'industrie des couleurs et des ver-
« nis, dans ces dernières années ; seuls, des tours de main, des recettes spéciales
« à chaque maison et impossibles à connaître ont pu être créés sans avoir sur cette
« industrie des influences très nettes. »

Le champ d'étude est vaste, dans cette industrie, née d'hier, si je puis m'exprimer ainsi et j'ai étudié en détail les matières premières qu'on y emploie.

Je laisserai de côté les questions connues, et les différents travaux que je vais avoir l'honneur de publier dans cette revue auront pour but l'étude des matières premières, utilisées dans cette industrie et sur lesquelles les données scientifiques sont trop vagues ; en particulier j'étudierai la question relative à la solubilité des gommes. Dans le présent travail je vais exposer quelques critiques sur le wood-oil dont on a vanté les propriétés siccatives et dont on voulait et veut encore faire un succédané de l'huile de lin. Remplacer l'huile de lin, produit excessivement siccatif, n'est pas chose facile et ceux qui ont proposé le wood-oil, sous le nom d'huile simili-lin et qui n'est autre chose que de l'huile de bois extraite de l'arbre Fung, (Drianda cordata Vernicia) et parfaitement rectifiée, n'avaient certainement pas compté avec sa composition chimique.

Une huile n'est siccative qu'à la condition que le chiffre d'absorption d'iode (indice d'iode) soit élevé ; ce chiffre est en rapport avec le nombre de valences libres que l'on rencontre dans les acides gras non saturés.

On sait que, dans les huiles, on rencontre des acides gras saturés, c'est-à-dire, combinés à la glycérine ; ces acides sont du type $C^nH^{2n}O^2$ auquel correspond l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$ et des acides non saturés du type $C^nH^{2n-2}O^2$ comme l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ et enfin les deux types suivants : $C^nH^{2n-4}O^2.C^mH^{2n-6}$.

Si nous nous reportons aux travaux de MULDER, sur l'huile de lin, considérée par ce savant comme un glycéride dans lequel il a constaté la présence des acides suivants :

acide laurique : $C^{12}H^{24}O^2$.
acide myristique : $C^{14}H^{28}O^2$.
acide palmitique : $C^{16}H^{32}O^2$.

et un acide liquide non saturé qu'il appela acide linoléique et auquel il donna la formule : $C^{16}H^{28}O^2$. Si nous quittons MULDER pour passer au travaux de MM. HASURA et BAUER qui eux ont dirigé leurs recherches sur les acides gras non saturés de l'huile de lin et au moyen du brome en ont fixé la composition, ils ont obtenu deux types d'acides :

Digitized by Google

l'acide linoléique : $C^{18}H^{32}O^2$.
l'acide linolénique : $C^{18}H^{30}O^2$.

Le premier fixe quatre molécules d'iode et le second six.

Comme conclusion de ce qui précède, il est facile d'admettre, avec M. COFFIGNIER [1], qu'une huile composée de :

acide oléique	5
acide linoléique	15
acide linolénique	80

acides à valences non satisfaites soit très apte à absorber l'oxygène de l'air puisqu'il y a là 80 % d'acide à six valences non satisfaites.

Le chiffre d'iode de l'huile de lin est le plus élevé et il varie entre 170 et 175, les huiles de Californie ont même donné 180.

J'ai déterminé l'indice d'iode d'un certain nombre d'huiles simili-lin et je n'ai jamais obtenu un chiffre supérieur à 69,57.

J'ai saponifié du wood-oil et après en avoir séparé les acides gras par H^2SO^4 j'ai trouvé pour ces derniers des chiffres oscillant entre 67,57 et 69. Ces chiffres comparés à ceux cités ci-dessus pour l'huile de lin sont significatifs.

Le chiffre de KŒTTSTORFER est pour l'huile de lin, en moyenne de 189 à 195 ; j'ai trouvé comme moyenne de mes essais sur l'huile simili-lin : 40,3. Comme indice brome-soude (Essai HALPHEN) :

Lin : variable de 20 à 8 suivant la provenance.

Simili-lin : 4,36.

En soumettant le wood-oil à l'action de la chaleur on constate qu'à 210° il devient brun, entre en ébullition à 225 puis le thermomètre monte à 280 pour passer rapidement à 310. A 320° la masse devient épaisse puis par suite de la pyrogénation devient charbonneuse.

Mes recherches ont alors porté sur l'action des siccatifs ordinaires sur le wood-oil.

Au point de vue économique il est intéressant de comparer le prix de l'huile de lin qui est de 79 fr. et celui du wood-oil de 65 fr., on comprend alors pourquoi l'on cherche à tirer le parti le plus utile de cette huile.

J'ai chauffé de l'huile simili-lin avec du borate de manganèse, dans les proportions et conditions suivantes :

Huile 100 grammes
Borate 2 »
Température 160 à 190°
Durée du chauffage 15 minutes
Couleur de l'huile : brune ;

après refroidissement j'ai étendu le vernis en couche mince sur une plaque de verre et pour obtenir la dessiccation de la pellicule j'ai dû attendre : 28 heures.

La deuxième expérience a été faite avec du résinate de manganèse :

Huile 100 grammes
Résinate 2 »
Température 150°
Durée du chauffage 15 minutes
Couleur de l'huile : noir.
Durée de dessiccation de la pellicule : 20 heures.

La troisième expérience a été faite avec de la litharge.

Huile 100 grammes
Litharge 2 »
Température 220°
Durée du chauffage 2 heures
Couleur de l'huile : noir
Durée de la dessiccation de la pellicule : 30 heures.

1. Ch. COFFIGNIER. *Manuel du fabricant de vernis.*

Digitized by Google

Enfin j'ai traité une certaine quantité de wood-oil avec de l'acide linoléique et la durée de dessiccation de la pellicule a été de: 25 heures.

Je pourrais déjà tirer une conclusion sur la siccativité de cette huile et dire qu'elle ne peut servir qu'à couper des huiles de lin trop fortes mais je me réserve de revenir sur une question, c'est celle relative à l'action des résinates et en étudiant ces intéressants produits je m'étendrai plus longuement sur leur action sur le wood-oil. Reste à examiner la solubilité des gommes dans l'huile simili-lin. Cette question a été mise à l'ordre du jour par un brevet pris il y a quelque temps [1].

Les auteurs du brevet indiquent qu'on peut avec l'huile de bois obtenir des vernis très épais mais que cette méthode offre l'inconvénient que l'huile dès qu'elle atteint une certaine température se transforme en une substance gommeuse, se solidifie et devient insoluble dans les dissolvants des résines et des graisses; j'ai indiqué ci-dessus ce qui se passe en chauffant le wood-oil et il est inutile de revenir à nouveau sur cette question.

Les auteurs du brevet précité, tout en cherchant à utiliser l'huile de bois, avaient certainement un autre objectif c'est celui d'éviter la pyrogénation des gommes pour les rendre solubles. A cet effet ils préconisent de chauffer les gommes pulvérisées avec les acides gras du wood-oil jusqu'à 250°.

J'ai préparé ces acides gras anhydres du wood-oil et mes expériences ont porté sur du copal de Madagascar gomme très dure et sur du Rauri, gomme qui fond facilement.

En ce qui concerne la gomme Madagascar je n'ai rien obtenu à cette température. Le Rauri lui, a fondu, et après l'avoir maintenu 10 minutes à 250° puis laissé refroidir à 170 j'ai essayé de traiter directement par l'essence, sans adjonction d'huile de lin. La gomme a été immédiatement précipitée de sa solution.

En répétant l'expérience puis en ajoutant de l'huile de lin après fusion de la gomme j'ai obtenu un vernis convenable.

A mon avis la quantité d'acides gras employée pendant la fusion vient empêcher la dépolymérisation du copal en retenant les acides libres de ce dernier; il est possible et même certain que je ne me suis pas trouvé placé dans les conditions d'expériences des auteurs du brevet, lequel ne fait pas mention du processus suivi. Mais il est incontestable qu'en fondant une gomme avec de l'huile et voulant la rendre soluble dans l'essence il faut employer une quantité d'huile beaucoup plus grande, pour la raison donnée ci-dessus qu'en fondant la gomme puis ajoutant l'huile.

Dans son intéressant travail sur l'industrie chimique en Allemagne M. TRILLAT dit, d'après la Chambre de Commerce de Bonn que ce produit est indispensable pour la fabrication de la laque.

En terminant j'ajouterai que cette huile qui peut être utile aux fabricants de laque ne doit pas, pour l'instant, être considérée comme une des matières premières de l'industrie des vernis gras.

2° CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SICCATIFS.

Les siccatifs sont des corps qui ajoutés à l'huile de lin en accélèrent la dessiccation. Ces corps sont très nombreux mais dans cette étude nous nous occuperons exclusivement des résinates et linoléates. Avant de passer à l'examen de ces composés il est indispensable d'examiner les propriétés chimiques de l'huile de lin.

Dans un précédent travail sur le wood-oil j'ai déjà donné certains détails sur les propriétés siccatives de l'huile de lin, aujourd'hui je m'étendrai plus longuement sur ce sujet.

Il a été démontré, par MULDER, que l'huile de lin est le glycéride de l'acide gras appelé acide linoléique. Si je prends la formule de l'acide linoléique: $C^{18}H^{31}O.OH$ j'arrive à conclure que ce glycéride a pour formule: $\left.\begin{matrix}(C^{18}H^{31}O)^3\\ C^3H^5\end{matrix}\right\rangle O^3$.

en saponifiant ce glycéride, on obtient:

1. Brevet français n° 308686 MM. HECHT-POULENC.

Digitized by Google

1° de la glycérine;
2° un sel de l'acide linoléique.

Exposé à l'air l'acide linoléique absorbe 2 % de son poids d'oxygène; étendu en couche mince sur une plaque de verre, il donne un vernis qui reste visqueux.

Les sels de l'acide linoléique sont difficiles à obtenir purs, ils se décomposent en donnant des sels acides. PETERO a démontré que l'acide linoléique se rattache à l'acide stéarique $C^{18}H^{35}O.OH$. dans lequel il se transforme par hydrogénation, par exemple par l'action du phosphore et de l'acide iodhydrique.

Le professeur HARTLEY [1] indique, par l'exposé des formules ci-dessous, le rapport qui existe entre l'acide stéarique et les acides linolique, linoléique et linolénique.

$C^{18}.H^{35}.O.OH$	$C^{18}.H^{32}.O.OH$	$C^{18}.H^{30}.O.OH$	$C^{18}.H^{31}.O.OH$
ac. stéarique	ac. linolique	ac. linolénique	ac. linoléique

De l'examen de ces formules, il est permis de considérer l'acide linoléique comme un composé à parties égales d'acides linolique et linolénique.

En résumé l'huile de lin renferme les substances suivantes:

1° Trilinoléine ou glycéride de l'acide linoléique $\left.\begin{matrix}(C^{18}H^{31}O)^3 \\ C^3H^5\end{matrix}\right\rangle O^3.$

2° De l'eau;
3° Mucilage de la composition $n(C^6H^{10}O^5)$;
4° Une huile essentielle, qui existe en très petite quantité et n'est pas connue;
5° Un mélange de matières colorantes: (chlorophylle bleue, chlorophylle jaune et crythrophylle).

De ces différentes substances, une seule est utilisée, c'est la trilinoléine.

En nous reportant à mon travail sur le wood-oil, nous voyons que l'huile de lin est excessivement siccative grâce à sa composition chimique, c'est-à-dire, aux acides à valences non satisfaites, qu'elle renferme et qui sont très aptes à absorber l'oxygène de l'air; comme l'acide linolique et l'acide linolénique.

$CH^3.(CH^2)^{13}.CH:C:C:CH.COOH$ (acide linolénique).
$CH^3.(CH^2)^{13}.CH:C:CH.COOH$ (acide linolique)

Si on examine les travaux de CLOEZ [1] on voit que l'oxydation de l'huile de lin a pour résultat la destruction totale de la glycérine, formation d'acide carbonique, d'acides formique et acétique et d'une petite quantité d'acroléine. Si on chauffe l'huile sans y ajouter de siccatif, on constatera la décomposition du glycéride, formation d'acroléine et mise en liberté d'acide linoléique. C'est la mise en liberté de cet acide qui vient augmenter la siccativité de l'huile de lin, cet acide absorbera l'oxygène de l'air, fournira une substance dure et élastique, appelée linoxyne.

Pour obtenir une huile siccative il importait d'obtenir la mise en liberté de cet acide et l'industrie y parvenait grâce à la cuisson.

Certains composés métalliques viennent eux aussi augmenter le pouvoir siccatif de l'huile de lin; les principaux sont: le plomb métallique, à condition d'opérer avec du métal excessivement divisé; sous l'influence d'une température élevée le plomb entre en dissolution, détruit la glycérine et forme du linoléate de plomb, ainsi que l'indique la formule suivante:

$$2\left\{\begin{matrix} CH^2OC^{18}H^{31}O \\ | \\ CH^2OC^{18}H^{31}O \\ | \\ CH^2OC^{18}H^{31}O \end{matrix}\right. + 3\,Pb + O = 2\left\{\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{matrix}\right. + 3Pb\left\langle\begin{matrix} OC^{18}H^{31}O \\ OC^{18}H^{31}O \end{matrix}\right. + H^2O$$

Remplaçons le plomb métallique par de la litharge nous obtenons du linoléate de plomb, de l'acide linoléique et de l'acroléine:

1. HARTLEY. *Journal of the society of Arts*, February 1893.
1. *Comptes-Rendus*, Vol. 61.

Digitized by Google

$$1\left\{\begin{array}{l} CH^2OC^{18}H^{31}O \\ | \\ CH^2OC^{18}H^{31}O \\ | \\ CH^2OC^{18}H^{31}O \end{array}\right. + PbO = 1\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}\right. + Pb\left\langle\begin{array}{l} OC^{18}H^{31}O \\ OC^{18}H^{31}O \end{array}\right. + C^{18}H^{31}O(OH)$$

Dans les deux cas l'acroléine provient de la décomposition de la glycérine par suite de la température élevée à laquelle on est forcé d'opérer.

Barrus et Jean recommandent le borate de manganèse qui effectivement s'est créé une large place parmi les siccatifs. Le borate est peu soluble dans l'huile de lin, la partie dissoute donne du linoléate de manganèse avec mise en liberté d'acide borique.

Toute une classe de composés organo-métalliques peut remplir auprès des huiles, le rôle de siccatifs tout en diminuant le temps de la cuisson et en donnant un produit très soigné; il s'agit des résinates et des linoléates.

Les résinates ont été peu étudiés, sauf en Allemagne par H. Amses et Weger, ce dernier n'a pas toujours été d'accord avec Amses, sur certains points touchant les questions analytiques.

Techniquement parlant, les résinates sont des composés d'acide abiétique et d'acide sylvique avec un radical métallique.

L'acide abiétique entre pour la plus grande part dans la composition de la colophane, il a pour formule: $C^{19}H^{28}O^2$, c'est un acide monobasique d'où la formule des principaux résinates:

$$\left.\begin{array}{l} C^{19}H^{27}O^2 \\ C^{19}H^{27}O^2 \end{array}\right\rangle Pb \qquad \left.\begin{array}{l} C^{19}H^{27}O^2 \\ C^{19}H^{27}O^2 \end{array}\right\rangle Mn. \qquad \left.\begin{array}{l} C^{19}H^{27}O^2 \\ C^{19}H^{27}O^2 \end{array}\right\rangle Zn.$$

La colophane employée à la préparation des résinates est, ainsi qu'on le sait, constituée par de l'acide abiétique, de l'acide satidique et de l'acide pinique. La formule a souvent été contestée.

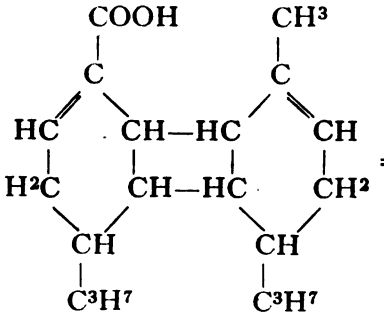
Ure, dans les *Annales de Chimie et de physique* (1823) lui attribue la formule suivante $C^{29}H^{60}O^4$. Thomsen dans le *Journal de* Schweigger (t. XXIII) $C^{10}H^{22}O^3$, Gay-Lussac et Thénard (*Recherches physico-chimiques*, 1810) $C^{30}H^{51}O^4$.

J'ai adopté, comme les techniciens allemands qui ont étudié les résinates la formule $C^{19}H^{28}O^2$.

L'acide abiétique entre pour 80 % dans la composition de la colophane; d'après Maly $C^{44}H^{62}O^4$.

L'acide sylvique et l'acide pimarique représentent 20 % dans la composition de la colophane.

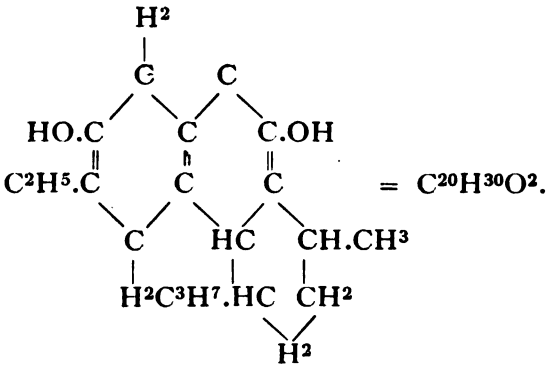
L'acide sylvique répond d'après Bischoff et Hartvogel à la constitution suivante:



$= C^{20}H^{30}O^2.$

L'acide pimarique a pour formule:

Digitized by Google



Le résinate de plomb renfermera donc:

24,96 % Pb, 72,87 % C, 8,60 % H, 10,70 % O ce qui correspond à 77,1 % d'abiétate de Pb. 22,9 % Sylvopinate de Pb.

Le résinate de plomb se présente sous forme d'une poudre blanche aux reflets jaunâtres, il est soluble dans le chloroforme et la benzine, soluble en partie dans l'essence de térébenthine. L'huile de lin chaude le dissout entièrement.

L'indice d'acide du résinate de plomb est en moyenne de: 35. On sait que l'indice d'acide ne donne qu'un renseignement très aléatoire sur les résinates, ces derniers étant décomposés par les alcalis. L'indice de saponification (chiffre de Kœttstorfer) est lui aussi sujet à caution par suite de la décomposition en présence de la potasse caustique à l'ébullition ainsi que l'indique la formule suivante:

$$PbC^{44}H^{62}O^5 + 2KOH = K^2C^{44}H^{62}O^5 + Pb(OH)^2$$

Le meilleur mode de contrôle est le dosage du métal; Amses dans le *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1896 [1] recommande de calciner le résinate et de peser l'oxyde. Je ne partage pas l'avis de ce technicien car tout en surveillant la calcination il arrive qu'une partie de l'oxyde est réduit à l'état métallique par l'action du charbon provenant de la matière organique.

Dans toutes mes analyses de résinates je calcine puis reprends l'oxyde par AzO^3K et dose le plomb par les méthodes connues.

Le résinate de plomb est peu employé dans la fabrication des huiles cuites et des vernis, on lui préfère de beaucoup les composés de manganèse. Les siccatifs à base de plomb ont le désavantage de noircir avec les peintures à base de zinc (blanc de zinc, lithopone).

Le résinate de manganèse a pour formule:

$$\left.\begin{matrix} C^{19}H^{27}O^2 \\ C^{19}H^{27}O^2 \end{matrix}\right\rangle Mn.$$

80 parties d'acide abiétique donnent 88,68 d'abiétate de manganèse et 20 parties d'acide sylvique donnent 21,75 de sylvate de manganèse, ce qui fait par rapport à la colophane:

19,7 de sylvopimarate de manganèse.
80,3 d'abiétate de manganèse.

Le résinate de manganèse renferme:

Mn	7,74 %
C	72,87 %
H	8,60 %
O	10,78 %

Il se présente sous forme d'une poudre, couleur chair, d'une densité très faible.

1. Traduction dans le *Moniteur Scientifique*, Avril 1897

Digitized by Google

Il est soluble dans le chloroforme et l'huile de lin chaude, l'essence de térébenthine en dissout jusqu'à 40 %.

MERCK [1] s'exprime ainsi au sujet de l'emploi des résinates dans la fabrication des vernis :

Pour préparer un vernis qui sèche facilement on procède de la façon suivante :

On fait chauffer à 120° 100 kilos d'huile de lin et on y ajoute par petites quantités, à courts intervalles et en agitant continuellement 2 kilogrammes de résinate pulvérisé ; on maintient le mélange à cette température jusqu'à ce que la solution soit complète.

Effectivement au contact de la chaleur le résinate entre de suite en dissolution et l'huile ainsi cuite est peu colorée.

J'ai procédé ainsi et fait varier la quantité de résinate et ai obtenu les résultats suivants :

Huile de lin	Résinate de Mn	Température	Siccativité
100 gr.	2 gr.	120°	10 heures
100 gr.	5 gr.	130°	8 heures
100 gr.	10 gr.	160°	6 heures

La durée de siccativité a été examinée en étendant en couches minces le vernis sur des plaques de verre. J'ai aussi examiné l'indice d'iode de ces huiles cuites.

Huile de lin crue : 158.
Huile avec 2 gr : 379.
Huile avec 5 gr : 511.
Huile avec 10 gr : 511.

Le résinate employé à ces essais était de fabrication française, son indice d'acide était de : 117, et le chiffre de KOETTSTORFER : 184 ; il avait un pourcentage en manganèse de : 7.5 %.

Traité par l'essence de térébenthine, (40 gr. de résinate et 60 gr. d'essence), il est très soluble au bain-marie en donne ainsi un siccatif liquide très apprécié.

Il existe encore un résinate qui lui ne possède pas de propriétés siccatives mais additionné au résinate de manganèse il donne d'excellents vernis, c'est le résinate de zinc. Il vient durcir la pellicule de vernis et lui donne ainsi beaucoup de solidité. En résumé je dirai que les résinates servent principalement à la fabrication des huiles cuites ; pour l'obtention des vernis gras on a recours au linoléate soit de plomb ou principalement à celui de manganèse.

L'emploi des linoléates comme siccatifs s'explique facilement ; nous avons vu au début de ce travail que l'huile de lin doit ses propriétés siccatives à sa teneur en acide linoléique, acides à valences non satisfaites et qui absorbe facilement l'oxygène de l'air en donnant une pellicule d'un corps appelé linoxyne.

L'acide linoléique correspond à la formule suivante :

$$CH^3.(CH^2)^{13}.CH : C : C : CH.COOH$$

Augmenter le pouvoir d'absorption de l'acide en oxygène et la formation de linoxyne ne pouvait s'obtenir qu'en ajoutant à l'huile de l'acide linoléique. Cet acide ne pouvant, industriellement, être obtenu à un bas prix c'est à ses sels que l'on doit s'adresser. On obtient le linoléate de Pb ou de Mn par double décomposition entre un sel de ces métaux et une dissolution de linoléate de soude. Je ne puis m'étendre plus longuement sur la fabrication de ces intéressants composés, ce qui sortirait du cadre de cette Revue.

Le linoléate de manganèse se présente sous la forme d'une masse d'un brun foncé qui doit se dissoudre aussi complètement que possible dans le chloroforme et l'huile de lin chaude. Il s'oxyde facilement à la surface ; la couche de linoxyne est insoluble dans les solvants indiqués ci-dessus.

On prépare des vernis en mélangeant à l'huile de lin chauffée à 150° 1 % de linoléate de manganèse. Si l'on veut obtenir un siccatif à l'huile de lin on fera une dissolution de 15 à 20 % de linoléate. Les vernis ainsi obtenus sèchent très bien et

2. MERCK. *Annales* 1899, page 74.

Digitized by Google

on active leur siccativité, dans les appartements en plaçant au milieu de la pièce fraîchement peinte, un récipient contenant de l'eau dans laquelle on place un peu d'Oxylithe, l'oxygène dégagé vient se fixer sur l'acide linoléique et amène une siccativité rapide.

L'industrie des résinates et linoléates semble jusqu'à ce jour confinée en Allemagne, en France une ou deux usines seulement fabriquent ces intéressants produits appelés certainement à prendre de plus en plus de développement dans l'industrie des vernis et à la fabrication des siccatifs liquides.

REVUE ANNUELLE DE PHARMACIE[1]

PAR LE Dr AD. GILLOT
Licencié ès sciences.

Nous allons exposer une série de réactions colorées que M. C. REICHARD a exécutées avec quelques alcaloïdes. Il indique (*Pharm. Centralhalle*, 623) comme réaction d'identité de la *thébaïne* l'action de H^2SO^4 sur un mélange de cette base avec du nitrate mercureux, qui donne une coloration brun-noir foncé, et comme réaction différentielle entre la thébaïne et la codéïne, l'action de l'acide sulfurique sur mélange de chacun de ces alcaloïdes avec la diphénylamine. Avec la codéine, il ne se produit pas de coloration, tandis qu'avec la thébaïne le mélange devient rouge foncé et les bords présentent une coloration jaune verdâtre intense. A l'air, la couche rouge diminue tandis que la couche verte augmente; après une h., le mélange est entièrement vert.

Une autre réaction différentielle entre ces deux alcaloïdes repose sur l'action de l'acide chlorhydrique. Les cristaux de thébaïne traités par cet acide se colorent en jaune tandis que ceux de la codéïne ne se colorent pas. (*Pharm. Centralhalle*, 727).

En ajoutant quelques cristaux de chlorhydrate de *cocaïne* à une solution de naphtol-α dans une lessive de KOH à 40 %, il se développe une coloration bleue qui, avec le temps, devient de plus en plus foncée (*Pharm. Ztg.*, 591).

Une réaction analogue à la précédente est fournie par un mélange intime de naphtol-α et d'*arbutine*, additionné de HCl; il se produit une coloration bleue magnifique. Cet alcaloïde chauffé avec du chlorure d'étain en solution chlorhydrique ou avec du trichlorure de Bi, donne une coloration jaune verdâtre ou jaune intense (*Pharm. Centralhalle*, 555).

Avec l'acide azotique concentré, l'*arbutine* et la *berbérine*, donnent la 1re, une coloration rouge-brun et la 2e, une coloration jaune (*Ch. Ztg.*, 790).

En ajoutant à quelques cristaux de chlorhydrate de *berbérine* une goutte de chlorure de Bi, il se produit une coloration jaune, qui devient brun-rougeâtre par la chaleur (*Pharm. Centralhalle*, 473).

M. E. P. ALVAREZ (*G.*, *1905*, *35*, [2], 429) indique comme réaction de l'*aconitine*, l'action du Br, en présence de l'acide azotique. Le mélange évaporé à sec et traité par une solution alcoolique de KOH présente une coloration rouge foncé qui, avec la solution de sulfate de cuivre, passe au vert.

En traitant la *pilocarpine* ou ses dissolutions par le chloroforme et l'eau oxygénée officinale et en ajoutant un petit cristal de bichromate de K, après agitation, la coloration du mélange, au bout de 5 min., devient brun-noir, tandis que la couche chloroformique surnageante devient bleu-violet, d'après M. H. HELCH (*Pharm. Post*, 313).

Pour le dosage des *alcaloïdes des quinquinas* dans les écorces et dans les préparations pharmaceutiques, le procédé de M. PH. W. ROBERTSON (*Proc.*, *1905*,

1. Pour les premières parties de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907**, **10**, 33 et 66.

Digitized by Google

242) est basé sur la propriété du sulfocyanate d'ammoniaque de donner des précipités avec les alcaloïdes en général et en particulier avec ceux des quinquinas en présence d'un sel de Zn ou de Hg. La détermination de la quantité de sulfocyanate enlevée par les alcaloïdes à la solution de sulfocyanate permet d'apprécier rapidement la teneur alcaloïdique d'une préparation officinale.

Un autre procédé de dosage des alcaloïdes dans les écorces, les extraits et les teintures de quinquinas, indiqué par M. N. MATOLCSY (*Pharm. Post.*, 345) est basé sur l'emploi de l'alcool amylique comme dissolvant. Après avoir déterminé que cet alcool absorbe 1 % d'eau en présence d'une solution saturée de NaCl, que 10 cc. d'une solution amylalcoolique saturée d'alcaloïdes renferme, d'une part, 2, 78 gr. de quinine, 1,48 gr. de quinidine, 0,13 gr. de cinchonine, 0,80 de cinchonidine et que 10 cc. d'une solution éthérée saturée renferme, d'autre part, 0,21 gr. de quinine, 0,11 gr. de quinidine, 0,004 de cinchonine et 0,03 gr. de cinchonidine, l'auteur procède de la façon suivante : On fait bouillir 4 gr. de poudre d'écorce avec 30 cc. d'eau acidulée, on filtre et on lave le résidu avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat occupe un volume de 50 cc. On alcalinise ensuite le filtrat avec un lait de chaux, on ajoute 59 cc. 40 d'alcool amylique et 20 gr. de NaCl et on agite. On prélève avec une pipette 30 cc. de la couche amylalcoolique qu'on fait évaporer et qu'on pèse. Ce poids représente la teneur totale en alcaloïdes correspondant à la moitié de la matière d'essai. La dissolution de ce résidu dans 50 cc. d'eau alcalinisée et additionnée de 20 gr. de NaCl est traitée par 20 cc. d'éth. abs. et après agitation, filtration et dessiccation, on pèse ce résidu qui représente un mélange de quinine et de quinidine.

Pour identifier la *quinoïdine*, M. C. REICHARD (*Pharm. Ztg.*, 533) indique la réaction suivante. On mélange intimement un petit fragment de cette base résineuse, on humecte avec 1 goutte de lessive de potasse à 40 % et on chauffe en remuant le mélange. Si, au résidu sec, on ajoute 1 goutte d'une solution de sulfocyanate de K conc., il se produit immédiatement une coloration rouge brun.

Pour doser la *cantharidine*, M. SIEGFRIED (*Arch. Pharm.*, 342), traite la poudre de cantharide avec du chloroforme additionné d'un peu de HCl. Après un repos de 24 h. et des agitations fréquentes, on filtre et on chasse le chloroforme par distillation à basse température; on reprend le résidu par l'éther de pétrole et on jette sur un filtre sans pli taré. Le résidu pesé représente la teneur en cantharidine.

M. STANEK (*Physiolog. Ch.*, *47*, 83) montre que la choline et la bétaïne sont précipitées en solution acide, quantitativement par le triiodure de K à l'état de periodure et peuvent ainsi être isolées d'une série d'autres substances. Pour séparer ces deux alcaloïdes qui se rencontrent ensemble dans les végétaux, l'auteur procède de la façon suivante : A 25-40 cc. de la solution du mélange des chlorhydrates de ces deux bases, on ajoute 5 % de bicarbonate de K ou de Na et on précipite avec le triiodure de K; le periodure de choline est filtré et lavé et l'azote est déterminé par la méthode de KJELDAHL, d'où l'on déduit la quantité de choline renfermée dans le mélange. Le filtrat est évaporé jusqu'à concentration de 25 cc. et on ajoute ensuite environ 10 % d'acide sulfurique. Le liquide ainsi obtenu est saturé de NaCl et additionné de triiodure de K tant qu'il se forme un précipité. Au bout de 3 h. on filtre dans un creuset de GOOCH, on lave 5 fois avec 5 cc. d'une solution saturée de NaCl et l'azote est dosé par la méthode de KJELDAHL.

D'après M. AD. JOLLES (*B.*, *39*, 96), pour la détermination quantitative des *pentoses*, on transforme ceux-ci et les substances qui en renferment, par distillation avec HCl, en furfurol. Celui-ci est entraîné par un courant de vapeur d'eau jusqu'à dégagement complet, ce qui est indiqué par la réaction de BIAL. On prélève une partie aliquote du distillat, on neutralise, et on ajoute une quantité déterminée de bisulfite de Na avec lequel le furfurol se combine; chaque molécule de furfurol exige une molécule de bisulfite. Au bout de 2 h. on titre l'excès de bisulfite avec la solution iodée. Une molécule de bisulfite correspond à une molécule de pentose ou à 2 molécules d'iode.

Une méthode rapide de doser chimiquement le *sucre* dans les urines consiste,

Digitized by Google

d'après M. POTTIER (*J. méd.* Paris. [2], *18*, 253) à déféquer l'urine avec le sous-acétate de plomb, pour éliminer les causes d'erreurs dues à la présence des urates, phosphates, chlorures, sulfates, albumine, etc. Le filtrat est ensuite traité par une solution de sulfate ou de carbonate de Na pour précipiter l'excès de plomb. La liqueur filtrée est ramenée au volume primitif de l'urine employée et l'on y fait le dosage du sucre avec la liqueur de FEHLING comme à l'ordinaire.

M. F. SAINT-LAURENS (*Union pharm.*, 345) indique un moyen rapide de déterminer quantitativement l'*acide urique* dans l'urine. Celle-ci débarrassée de ses phosphates alcalinoterreux par une solution de carbonate de Na est additionnée goutte à goutte de liqueur de FEHLING décolorée exactement par le bisulfite et titrée pour réduire 0 gr. 005 de glucose et de telle sorte que 1 cc. de cette solution précipite 0 gr. 002334 d'acide urique. La fin de la réaction est indiquée, quand, en faisant tomber une goutte de l'urine ainsi traitée sur du carbonate de soude pulvérisé humecté avec une solution alcoolique à 1 % de diphénylcarbazide additionnée d'un peu de peroxyde de Mg, produit une coloration violette du mélange.

De son côté, M. G. GUÉRIN (*J. Pharm. Chim.*, [6], *23*, 516) après avoir précipité les phosphates etc. avec du carbonate de Na, traite la liqueur filtrée par une solution de nitrate d'ammoniaque à raison de 50 gr. pour 100 cc. de solution et il ajoute de l'ammoniaque. Après 24 h. de repos, on filtre et on met en suspension dans l'eau le précipité d'urate d'ammoniaque; on ajoute ensuite de l'acide sulfurique à 50 %, on chauffe et on titre avec une solution de permanganate de K à 1 gr. 50 par litre.

Une variante du procédé précédent est indiquée par M. A. RONCHÈSE (*J. Pharm. Chim.*, [6], *23*, 339). 100 cc. d'urine sont traités avec une solution aqueuse renfermant 150 cc. d'ammoniaque et 150 gr. d'AzH^4Cl par litre et le tout est laissé en contact une demi-heure. Le précipité d'*urate* ammoniacal lavé avec la solution précédente, est mis en suspension dans 300 cc. d'eau et dissous par addition d'acide acétique dilué. On ajoute 20 cc. d'une solution saturée de bicarbonate de K et de borax jusqu'à réaction alcaline et on verse avec une burette graduée une solution décinormale d'iode en présence de l'amidon comme indicateur. Le nombre de cc. × 0,084 + 0 gr. 01 = la quantité d'acide urique par litre. L'albumine ne gêne pas dans cette opération.

M. B. GLASSMANN (*B.*, *39*, 705) a modifié la méthode de LIEBIG-PFLUGER pour le dosage de l'*urée* en ce que celle-ci est précipitée avec une quantité déterminée de nitrate acide de mercure en excès et dont le titre est connu. On neutralise avec le bicarbonate de soude et dans le filtrat acidulé avec l'acide azotique, on dose le Hg en excès au moyen du sulfocyanure d'ammonium. Pour le dosage dans l'urine, on traite par le nitrate de Ba et l'eau de Ba, et ensuite par le nitrate d'Ag pour éliminer les carbonates, sulfates, phosphates, chlorures, etc., et on dose l'urée dans le filtrat. Dans le calcul, il faut tenir compte de ce que 13,4 % de l'Az total proviennent de corps autres que l'urée.

MM. L. GRIMBERT et E. DUFAU (*J. Pharm. Chim.*, [6], *24*, 193), dans la question des albumines urinaires, préconisent un procédé très simple pour distinguer l'*albumine* pathologique de la mucine ou substance mucinoïde qu'on rencontre fréquemment dans les urines et qui peut induire en erreur pour le diagnostic. Il consiste à déposer sur une couche de solution sirupeuse d'acide citrique, à raison de 100 gr. pour 75 cc. d'eau, une petite quantité d'urine. Si, après 2 ou 3 minutes il se forme un disque nébuleux plus ou moins accentué, on en conclut à la présence de mucine. Cette réaction n'a pas lieu avec l'urine albumineuse exempte de mucine.

M. F. A. STEENSMA (*Physiolog. Ch.*, *47*, 25) étudie l'action de quelques aldéhydes sur l'*albumine*, l'*indol* et le *scatol*. Une solution d'albumine, additionnée de HCl à 25 % et d'une quantité suffisante d'une solution alcoolique à 2 % de p-diméthylaminobenzaldéhyde, se colore en rouge et en bleu foncé après addition de quelques gouttes d'une solution de nitrate de soude. Cette réaction exécutée avec l'indol, donne successivement les colorations rouge et rouge sombre. Avec le scatol, la coloration passe du bleu violet au bleu foncé. En remplaçant le réactif précédent par une solution alcoolique de vanilline à 5 %, l'albumine donne, dans

Digitized by Google

les mêmes conditions, successivement les colorations rouge et bleue, l'indol, une coloration orangée unique, les colorations rouge-violet et bleu-violet. Enfin, en employant comme réactif une solution alcoolique de p-nitrobenzaldéhyde, l'albumine se colore successivement en vert et en bleu sombre; tandis que le scatol et l'indol ne donnent aucune coloration.

Une réaction analogue a été indiquée par M. A. KROKIEWICZ (*Münch. Med. Wochenschr.*, 496) pour caractériser les matières colorantes de la bile. On ajoute à l'urine une solution aqueuse d'acide sulfanilique, du nitrite de Na et 1 à 2 gouttes de HCl, ce qui provoque une coloration rouge-rubis qui passe au violet-améthyste en présence des pigments biliaires.

BIBLIOGRAPHIE

La sécurité du travail dans les établissements industriels et commerciaux. Louis GRILLET, Inspecteur du travail dans l'Industrie. Petit in-8 de 192 pages. (« Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ».) Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (SM).

Cet aide-mémoire forme le quatrième et dernier volume de la série consacrée par l'auteur à l'étude de la législation du travail ; il constitue en même temps la suite naturelle et nécessaire du Volume : « L'Hygiène du travail ».

Mais, pour ces deux Volumes, M. GRILLET n'a pas cru qu'il était suffisant d'indiquer aux ingénieurs, aux industriels, les prescriptions législatives et réglementaires visant l'hygiène et la sécurité du travail ; il a pensé qu'il était en outre indispensable de leur indiquer les moyens différents de les appliquer.

L'industriel, le commerçant absorbé par les soins de la direction de son entreprise n'a, en général, ni le temps matériel ni les connaissances spéciales nécessaires pour se livrer à l'étude de ces questions. De plus, habitué à ne considérer que les résultats industriels de son exploitation, les dangers de diverses natures qu'elle peut présenter pour son personnel ne le frappent pas comme ils frappent l'hygiéniste, l'inspecteur du travail qu'une mission spéciale a chargé du soin de veiller à la sécurité des locaux de travail et auquel les statistiques officielles d'accidents fournissent des matériaux permanents pour déterminer les dangers respectifs des machines productrices et motrices et les procédés de fabrication employés dans l'industrie.

Le volume « La Sécurité du travail » contient donc la description des principaux appareils de protection et dispositifs de sécurité consacrés par l'expérience ou qui ont été suggérés à l'auteur par le souci de concilier la sécurité et la santé du travailleur avec les nécessités industrielles. En les signalant, M. GRILLET a surtout tenu compte de leur efficacité, de leur prix de revient et de la commodité de leur emploi ; il a, en outre, voulu donner le moyen à tout industriel de les faire appliquer, sans études préparatoires, dans ses ateliers.

Après avoir passé en revue tous les travaux qui sont interdits aux enfants et aux femmes, l'auteur étudie successivement l'isolement des moteurs, les passages entre les machines, l'établissement des escaliers, la protection des puits, trappes, échafaudages, ponts volants, l'installation des monte-charges et ascenseurs, la protection des cylindres et cônes de friction, des bielles, manivelles, arbres, poulies, courroies, engrenages, volants, la protection des scies diverses, dégauchisseuses, raboteuses, toupies, etc., des meules-émeri, le maniement des courroies, la mise en train et l'arrêt des machines, les dispositifs d'arrêt des moteurs et de débrayage des machines opératrices, le nettoyage, le graissage et les réparations, les précautions contre l'incendie, l'isolement des appareils électriques, etc.

Un grand nombre de figures illustrent cet intéressant Volume, qui doit entrer dans la bibliothèque de tous les chefs d'exploitation du commerce et de l'industrie que ne laissent pas indifférents les soucis de la santé et de la sécurité de leur personnel. — X.

L'Hygiène du travail dans les Etablissements industriels et commerciaux. Louis GRILLET, Inspecteur du travail dans l'industrie, Membre des Conseils d'hygiène d'Ille-et-Vilaine et des Côtes-du-Nord. Petit in-8. (« Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ».) 3 fr. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (SM).

Les deux aide-mémoire précédemment publiés par M. Louis GRILLET, « La Législation des accidents du travail », « La

Digitized by Google

Réglementation du travail dans les établissements industriels », forment un exposé très complet, très judicieux et très clair, des deux points de la législation du travail qui intéressent le plus, actuellement, le monde industriel : d'une part les responsabilités des accidents dont les ouvriers sont victimes dans leur travail, d'autre part les prescriptions législatives et réglementaires qui régissent le travail, spécialement en ce qui concerne l'admission des enfants, l'apprentissage, le travail de nuit, le repos hebdomadaire, la durée du travail, les tolérances et dérogations dont peuvent bénéficier les industriels, l'inspection du travail, etc.

En présence de l'accueil très favorable qu'ils ont reçu du public de l'industrie, l'auteur a pensé qu'il était nécessaire de compléter l'analyse méthodique du « Code du travail », et d'étudier les prescriptions et les dispositifs d'hygiène et de sécurité applicables à tous les établissements industriels et commerciaux.

Le présent aide-mémoire traite donc de l' « Hygiène du travail ». Venant après les excellents ouvrages de FREYCINET, LAYET, PROUST, NAPIAS et POINCARÉ, il était parfaitement inutile qu'il fût un traité complet d'hygiène publique et privée; au contraire, l'auteur a pensé qu'il répondrait bien mieux aux nécessités qui ont déterminé sa publication, s'il était exclusivement un traité théorique et pratique d'hygiène industrielle ; s'il indiquait, à la fois, aux ingénieurs, aux chefs d'entreprise, les prescriptions d'hygiène déterminées par les règlements, et les dispositifs divers permettant de les appliquer.

Après un aperçu historique sur la législation du travail et l'examen des prescriptions d'hygiène visant l'emploi des femmes et des enfants, l'auteur arrive immédiatement à l'étude de l'hygiène générale des ateliers qui forme dans l'ouvrage un commentaire très complet de la loi du 11 juillet 1903, des neuf premiers articles du décret du 29 novembre 1904, etc.

Dans les deux premiers chapitres, M. GRILLET traite de l'assujettissement des établissements et de la procédure appliquée par l'Inspection du travail ; successivement il passe en revue les causes de viciation de l'air, la propreté des locaux de travail, la désinfection, l'évacuation des eaux résiduaires (puits perdus, puisards, puits absorbants, éviers, etc.), les travaux dans les égouts, etc., les cabinets d'aisance (water-closet, fosse septique), l'aération, le chauffage; l'évacuation des vapeurs et des gaz, des buées, des poussières, des fumées et produits divers, l'installation des filtres à poussières et séparateurs, la pulvérisation en vase clos de substances toxiques, la ventilation des ateliers ; l'humidification des salles de filatures, l'hygiène individuelle des ouvriers.

Enfin, dans un dernier chapitre, il étudie les prescriptions spéciales applicables à l'emploi de la céruse, aux fabriques de vert de Schweinfurt, à l'industrie de la poterie d'étain, à la manipulation du linge sale et au couchage du personnel.

Cet aide-mémoire, illustré par plusieurs clichés d'appareils et d'installations diverses, constitue le guide nécesaire de tout industriel soucieux d'appliquer dans ses ateliers et sans dépenses exagérées, les prescriptions réglementaires d'hygiène industrielle. — X.

Das neue Technisch-Chemische Institut der Kœniglichen technischen Hochschule zu Berlin, par Otto WITT, professeur à la technische Hochschule de Charlottenbourg et directeur de l'institut chimique. Un vol. in-8 de 16 p. avec fig. Prix : 2 marks. Berlin, lib. WEIDMANN.

Quand le nouvel institut technique et chimique de la technische Hoschschule de Charlottenbourg fut inauguré, son directeur, le professeur Otto WITT, après avoir salué les invités à la fête d'inauguration fit une conférence sur les progrès réalisés dans la fabrication des composés nitreux au moyen de l'air atmosphérique. La présente brochure reproduit cette conférence et contient la description du nouvel institut.

Dr A. G.

Physikalisch - chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess in den Gasmotoren, par M. Walter NERNST. Un vol. in-8 de 36 p. Prix : 1 mark. Berlin, lib. SPRINGER.

L'explosion d'un mélange gazeux est accompagnée de deux séries de phénomènes. Les uns, du domaine chimique, ont trait à la combustion elle-même et aux produits qu'elle engendre ; les autres se rattachent à ceux que l'on étudie en physique car ils proviennent d'échauffement et de refroidissement. La plaquette que nous signalons ici est la reproduction d'une conférence faite par l'auteur, à Magdebourg, lors de la 46e session du « Verein deutscher Ingenieure ». On y trouvera un exposé simple et clair de la question. Dr A. G.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

L'INDUSTRIALISATION DE L'ANALYSE

Procédés et appareils employés à la Station Agronomique de l'Aisne pour le dosage de l'azote et de l'acide phosphorique dans les engrais.

PAR H. ROUSSET.

Si le néologisme est inélégant, il peut seul rendre, en la résumant, l'idée qui inspire cette étude, nous voulons dire les transformations que subit l'analyse chimique dans son passage des laboratoires d'études aux laboratoires industriels et commerciaux.

Chaque jour l'importance et le nombre de ceux-ci augmentent. Sans y vouloir lutter contre l'esprit bien supérieur des recherches de science pure, on y travaille dans un but différent; on y a beaucoup travaillé et les résultats obtenus méritent d'être connus. Sans doute, ils le sont, il existe toute une littérature spéciale : périodiques enregistrant les efforts, ouvrages qui les résument. Il ne peut être question, dans une modeste étude, de vouloir mieux faire, mais seulement analyser le sens de l'évolution de cette branche de la chimie.

Le chimiste essayeur n'est plus savant, mais industriel, commerçant. Partant, plus de spéculations, d'hypothèses; une simple ingéniosité, des soins valent mieux et suffisent. Il n'aura plus le même but, savoir ; ce qui guidera ses efforts sera le résultat économique. Les ressources insuffisantes du laboratoire, l'obligation d'une tâche fixée à l'avance (fabrication à contrôler, produits à analyser qu'envoie une clientèle pressée), le souci de ne pas perdre de temps (time is money) lui feront, sinon négliger toute recherche, du moins la borner au perfectionnement du travail quotidien. Il est arrivé à beaucoup faire dans ce sens-là.

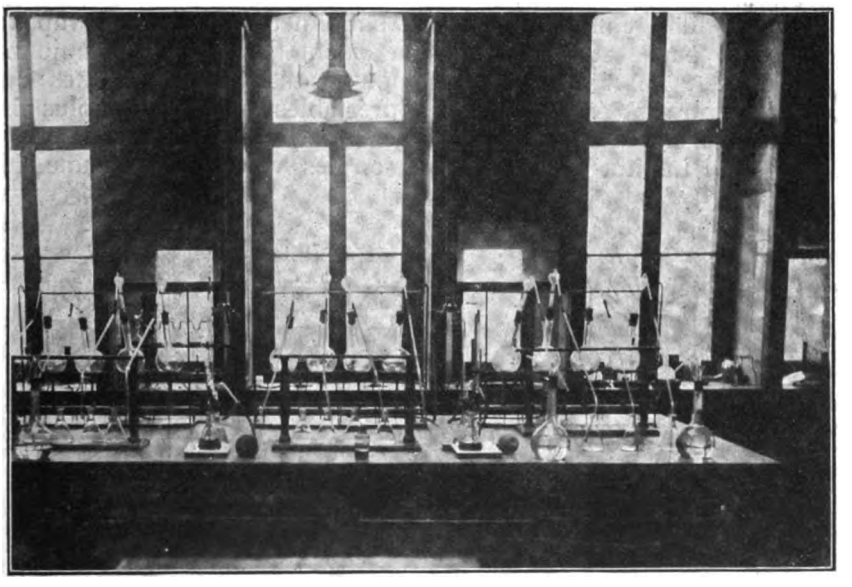


Fig. 1. — Station agronomique de l'Aisne.
Ensemble des appareils pour le dosage de l'azote.

Et comme les meilleurs raisonnements du monde — que je n'ai, d'ailleurs, pas la prétention de faire — ne valent, surtout pour des chimistes, qu'autant qu'ils sont appuyés sur des faits et des exemples, j'étudierai ici deux méthodes très usitées dans les laboratoires industriels et commerciaux : le dosage de Az et de

Digitized by Google

P^2O^5 dans les engrais. Employés partout à fortes doses, ceux-ci sont l'objet d'une industrie qui augmente sans cesse et de transactions énormes.

Négligeant la description des anciennes méthodes connues de tous (pour Az méthode KJELDAHL[1], pour P^2O^5 méthode JOULIE[2]), négligeant l'étude des modifications différentes par tel ou tel laboratoire, je prendrai un seul exemple en m'attachant à faire ressortir, au travers des détails particuliers, les caractéristiques générales.

J'ai choisi la Station agronomique de l'Aisne; je la connais très bien, y ayant manipulé quelques années ; c'est l'une des Stations où l'on analyse un très grand nombre d'engrais, l'Aisne étant un pays de culture intensive et de gisements phosphatés; enfin c'est, je crois, là que les efforts longs et persévérants de M. GAILLOT, le directeur, orientés dans le vrai but, ont eu les meilleurs résultats.

DOSAGE DE L'AZOTE

La vue ci-contre donne l'ensemble des appareils qui servent pour cela et ne servent que pour cela. C'est déjà une indication, groupés tous à côté les uns des autres ils épargnent les pas, facilitent la surveillance et les manipulations.

L'engrais est échantillonné dans une salle spéciale, pesé dans une autre salle et introduit dans des ballons de 150 cc. environ. (La balance est une Curie à court fléau, lecture optique et amortisseurs, toutes conditions de rapidité.)

Les ballonnets contenant 0 gr. 5, 1 gr. ou 2 gr. de la substance, selon sa richesse présumée en Az, sont apportés par un aide dans la salle d'analyse. Il y verse le long des parois du col, pour entraîner les particules de matière adhérente au verre, 20 cc. de SO^4H^2 concentré et pur, à l'aide d'une burette jaugée à remplissage automatique. Une seconde burette permet d'ajouter 0 gr. 5 environ de Hg qui facilite la réduction.

On chauffe. L'attaque au bain de sable, préconisé au début, a été reconnue inutile et peut être remplacée par le brûlant réglé à très petite flamme; l'ampoule de verre préconisée aussi pour éviter les entraînements a été avantageusement remplacée par un allongement du col des ballonnets-matras, les vapeurs acides s'y condensent en partie et lavent le dégagement gazeux. C'est toujours la seule pratique qui a dicté ces simplifications, non des discussions savantes: on a essayé d'une façon et d'autre les écarts étant inappréciables, on a pris au plus simple.

Les rampes de chauffage sont sensiblement du même modèle que celles de ADNET (Mod. de l'Institut agronomique); on les voit dans chacune des hottes,

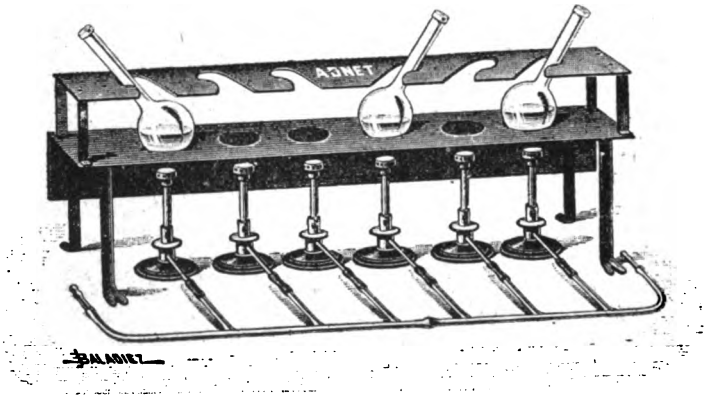


Fig. 2. — Grille en tôle pour attaques.
Modèle de l'Institut agronomique.

placées au fond de la photographie entre chaque fenêtre. Le bâti de ces hottes est en chêne, les panneaux latéraux en céramique, le fond et la porte à coulisse (équi-

1-2. Pour la marche générale suivie, voir MÜNTZ : *Méthodes officielles pour l'analyse des engrais.*

Digitized by Google

librés par des contre-poids) sont vitrés. Cette disposition très commode assure l'éclairage parfait de la hotte; elle a été décrite par WURTZ[1] dans la relation d'une visite à l'Université de Bonn.

L'aération produite par une cheminée surmontant chaque hotte — et, au cas de tirage insuffisant, la fermeture hermétique des portes — préservent parfaitement le laboratoire des vapeurs acides. Il y a ainsi quatre hottes dont chacune contient une rampe à six brûleurs, soit possibilité d'exécuter simultanément 24 dosages.

Grâce à l'emploi de verrerie de Bohême ou de Iéna, les ballons résistent parfaitement à la haute température, car on chauffe jusqu'à l'ébullition; là encore des expériences comparatives ont montré qu'il n'y avait pas à craindre les pertes signalées au début de l'emploi de la méthode, où l'on recommandait d'éviter l'ébullition; l'attaque était ainsi très longue. Pour certains engrais (corne moulue, par exemple) il faut encore six ou huit heures d'attaque pour arriver, sinon à la décoloration — précaution encore inutile — du moins à la transparence du liquide, il devient rougeâtre puis ambré, on s'arrête là.

Après refroidissement, le contenu des ballons est transvasé dans les ballons plus grand (au premier plan de la photographie, sur la grande table). Certains, ce qui paraît une simplification, opèrent l'attaque et la distillation dans un même récipient, ballon ou vase de Bohême[2] essayé à la Station, le procédé a paru beaucoup moins pratique.

Avec les eaux de lavage, le liquide acide arrive environ au tiers du ballon (de 1.000 à 1.500 cc.); on laisse refroidir et, l'inclinant sur le valet, on laisse couler doucement le long du col 100 cc. d'une solution de soude caustique de densité 1,375 et contenant 10 gr. par litre de Na^2S pour précipiter Hg qui pourrait immobiliser une partie de Az sous forme de sels de mercureammonium. En opérant avec précaution, on n'a aucune perte à craindre, la solution alcaline, de densité très élevée ne se mélangeant pas au liquide acide. On projette une pincée de grenaille de Zn dont l'attaque par NaHO donnera un dégagement d'H évitant les soubresauts. On ferme le ballon, le tube abducteur est plongé dans un vase de Bohême contenant la liqueur titrée acide. On chauffe.

L'appareil distillatoire usité dans la méthode KJELDAHL fut d'abord le serpentin *per ascendum* de SCHLŒSING, puis le même, mais métallique et plus rustique d'AUBIN, puis un simple tube à ampoule de WURTZ, à double boule, ou de DELATTRE[3], à tube intérieur. Des expériences comparatives permirent à M. GAILLOT de constater que si, en effet, un simple tube coudé amenait des entraînements de NaHO, toutes ces complications étaient inutiles, une simple ampoule surmontant un large tube pour le retour facile du liquide condensé, suffisait largement. Les vapeurs s'y détendent, leur courant est brisé, la plus grande surface de contact avec l'air assure une sorte de lavage par condensation partielle, on n'a jamais pu constater le moindre entraînement. On reconnut également que le réfrigérant à courant d'eau était inutile, il suffit d'un tube de petit diamètre et assez long. Pour moins de fragilité on le réuni au tube à ampoule par un court joint de caoutchouc.

Après une ébullition de vingt minutes, suffisant pour l'expulsion de tout AzH^3, on relève les tubes abducteurs à l'aide des supports de bois figurés en avant de la table, on en lave l'extrémité au jet de pissette. Les vases de Bohême sont portés sur la fenêtre du milieu pour le titrage.

Cette dernière opération offre encore quelques particularités. On s'y sert de ces burettes, très commodes, à jaugeage automatique, retour du liquide par manœuvre d'un seul robinet (Types de DUPRÉ, LANQUETIN, BERLEMONT.) La liqueur contient 35 gr. de SO^4H^2 pur, très longtemps bouilli (liq. azotométrique), chaque cc. équivaut à une fraction décimale d'Az. La liqueur alcaline (à base de KHO) lui correspond volume pour volume. Avant distillation, on a versé 20 cc. de liqueur acide dans chaque vase de Bohême; on y ajoute quelques gouttes

1. Encyclopédie FRÉMY : *Les laboratoires à l'étranger.*
2. *Report experimental station USA* : (Station de Halle-sur-Saale).
3. PAGNOUL. *Bulletin de la station agronomique du Pas-de-Calais,* 18.

Digitized by Google

d'une solution alcoolique de cochenille (indicateur permettant de ne pas s'inquiéter de CO^2). On ajoute la liqueur alcaline jusqu'à virage au violet naissant — opération facilitée par le revêtement de la table en carreaux émaillés blancs —. Le

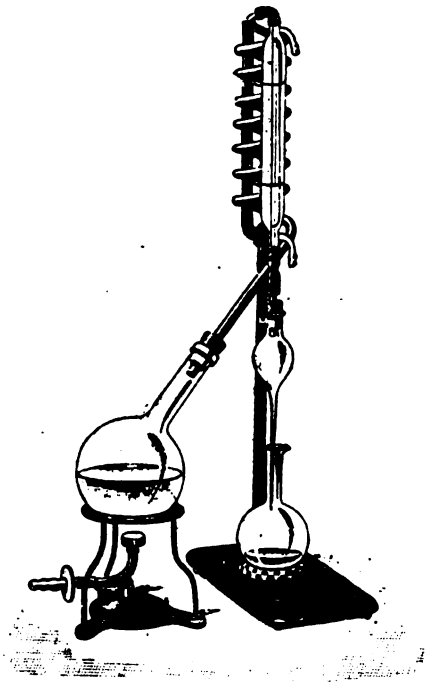


Fig. 3. — Appareil distillatoire d'Aubin.

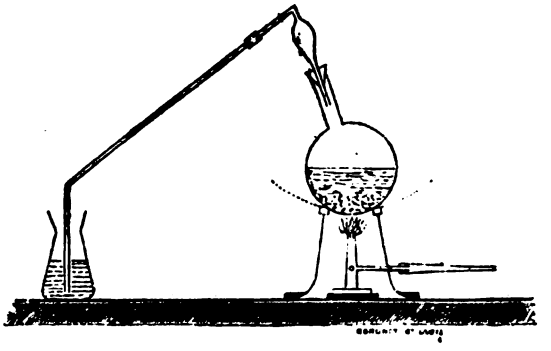


Fig. 4. — Appareil distillatoire de Gaillot.

nombre de cc. versés retranché des 20 cc. de liqueur acide donne pour une prise d'essai de 1 gr. la teneur pour cent de la matière en Az. Mais une division inversée de la burette à liqueur alcaline (de 20 à 0 au lieu de 0 à 20) supprime la soustraction, qui se fait d'elle seule. Autre particularité : on a versé, non 20 cc. de liqueur acide, mais un nombre en variant très peu (20 cc. 1, 20 cc. 2) et réglé à l'avance à chaque fourniture de SO^4H^2 d'attaque et de NaHO de distillation, après avoir fait plusieurs opérations à blanc.

Il reste à comparer les résultats obtenus. Chaque opération a été faite en double, c'est une précaution que l'on ne saurait trop recommander; dans ces analyses en séries, on opère si rapidement, sur un tel nombre d'échantillons, qu'il est inévitable de se tromper quelquefois. Une étiquette mal placée peut avoir de grandes conséquences. Ainsi on évite toute possibilité d'erreur accidentelle, on augmente en même temps la précision du dosage. Après titrage on recherche les résultats trouvés par les deux analyses de même numéro; on compare; presque toujours il existe une légère différence, 1 ou 2 dixièmes, on fait la moyenne ou, s'il y a plus, on recommence. Ainsi tous les résultats donnés le sont avec l'approximation la plus petite possible, et on peut en être certain. De fait — les échantillons y étant conservés trois mois — on a eu souvent des demandes de ré-analyses, de contre-expertises. Jamais les résultats nouveaux n'ont différé des anciens que par des quantités négligeables et dans la limite des erreurs indispensables d'analyse ou d'analyste.

Cette installation permet avec un personnel de trois employés de faire jusqu'à 36 à 48 dosages d'Az, tous pouvant en outre, pendant les attaques et la distillation s'occuper d'autres besognes.

Dosage de l'acide phosphorique

La tendance générale, dans la culture de l'Aisne, est d'employer de plus en plus les engrais phosphatés où P^2O^5 est immédiatement assimilable, scories

Digitized by Google

de déphosphoration et beaucoup plus encore: superphosphates de chaux. Nous ne nous occuperons que de l'analyse de ces derniers, la méthode suivie pour les autres ne diffère d'ailleurs qu'au début des essais, et très peu.

P^2O^5 soluble est dosé — par suite d'une convention admise par le commerce — par dissolution dans une solution de citrate d'ammoniaque[1]. Il est nécessaire pour que la dissolution soit complète de broyer très finement la prise d'essai dans le solvant et de laisser très longtemps en contact. Le broyage se fait d'ordinaire dans le mortier spécial de JOULIE, à forme basse et fond dépoli, se rapprochant de la molette.

M. GAILLOT a fait construire un petit appareil très intéressant, original et n'ayant encore été décrit, que je sache, dans aucun ouvrage. Il permet de broyer très finement le superphosphate, de rincer l'appareil, de faire passer le tout dans une fiole jaugée; toutes opérations étant mécaniques, rapides et continues.

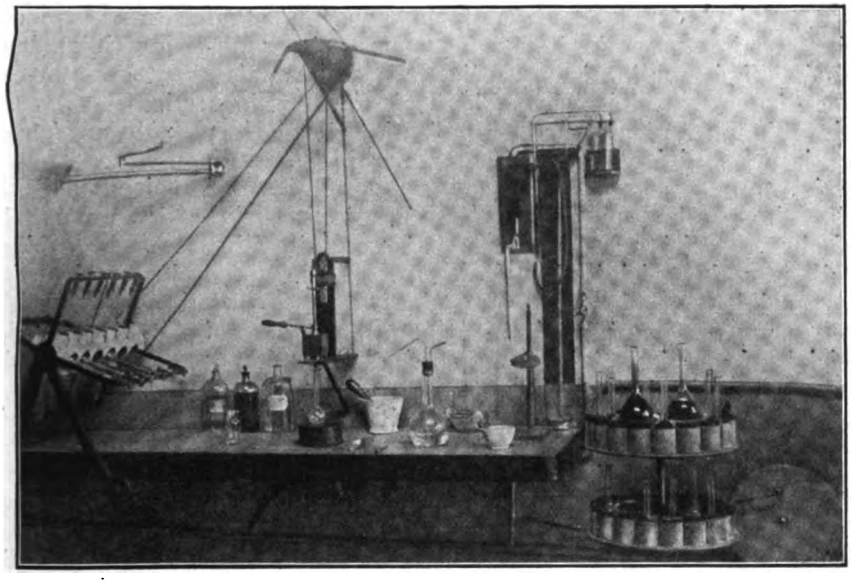


Fig. 5. — Station agronomique de l'Aisne.
Ensemble des appareils pour le dosage du phosphore : agitateur rotatif ; broyeur ; agitateur à secousses.

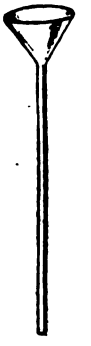


Fig. 6.
Entonnoir de JOULIE

Dans un bloc de bronze dur est creusé un trou conique où peut tourner une pièce de bronze conique aussi, mais un peu moins et telle qu'elle obture le sommet des cones, formant l'ouverture inférieure. La différence des cones fait que les deux surfaces de bronze forment un coin très peu prononcé. Pour assurer l'entraînement de la matière à broyer dans ce coin, le cone mobile est taillé, non de gorges, qui seraient très difficiles à nettoyer, mais de simples plats hélicoïdaux, qui remplissent mieux et très bien le même office.

Le cone mobile est fixé au bas d'une tige verticale mue en haut par un engrenage d'angle et des poulies; deux leviers latéraux (côté gauche) permettent l'un de débrayer la courroie, l'autre de soulever le cone qui ouvre alors l'orifice inférieur.

On introduit 1 gr. du superphosphate à analyser, puis un peu d'eau. On embraye. Le son, d'abord très sourd, s'adoucit; la matière est broyée; on soulève le cone, la boue liquide s'écoule dans la fiole jaugée de 100 cc. fixée sous l'appareil. On rince avec une pissette à jet très fin en ouvrant et fermant plusieurs fois jusqu'à ce que le liquide coule clair; 30 ou 40 cc. suffisent. On débraye. La main gauche commande les leviers, la droite tient la pissette. A trois, l'un au mortier, l'autre à la balance, et un aide, on peut faire de trente à quarante opérations à l'heure, encore est-on borné le plus souvent par la vitesse des pesées.

L'aide remplace la fiole de 100 par une vide; il ajoute 40 cc. de la solution

1. MÜNTZ. *Loc. cit.*

Digitized by Google

de citrate, jauge à 100 à H^2O distillée, ferme la fiole de son bouchon rodé et place dans l'agitateur.

Cet agitateur est du type de WAGNER pour l'agitation des scories et permet de remplacer les douze heures de contact habituel par 2-4 h. d'agitation; de plus, on évite la formation de précipités de citrate de chaux, si longs à redissoudre; il comprend, alignés sur l'axe, une série d'anneaux de zinc légèrement coniques pour le calage instantané du fond des fioles; sur les cadres du pourtour et en face de chaque anneau une tige coulissant dans une garniture à ressort; d'un côté, elle est élargie et évidée pour recevoir le bouchon de la fiole; de l'autre, un bouton molleté en permet la manœuvre.

Après agitation, on filtre; des supports spéciaux reçoivent, en haut, une rangée d'entonnoirs, au-dessous les verres, au-dessous encore les fioles. On peut y filtrer simultanément une cinquantaine d'échantillons. On prélève à la pipette 25 cc. = 0 gr. 25 de matière, dans une fiole semblable à la précédente, mais ni jaugée ni fermée; on ajoute 5 cc. environ de la solution magnésienne [1] 10 cc. d'AzH^3. On agite ensuite dans l'agitateur à secousse. On y place les fioles dans des cylindres de métal fixés sur le disque horizontal, on les cale avec un morceau de feutre épais. Le disque est relié par une bielle à une poulie verticale mue par une turbine « Chicago's top » placée sur la canalisation d'eau. Un modèle analogue, mais moins perfectionné, a été décrit, d'ailleurs, par MAERKER [2].

Je ne saurais trop recommander ce petit appareil, il ne nécessite pas d'agitateur en verre, il agite par brusques secousses, c'est-à-dire très efficacement; le réglage est très facile et se fait par le robinet de la conduite alimentant la turbine. Après un quart d'heure, la précipitation de $MgAzH^4PO^4$ est complète et les cristaux formés sont sensiblement plus gros, ce qui assure une filtration plus facile. Les avantages sont connus et ont été préconisés par BARTMANN, qui a créé pour cela un agitateur spécial [3], je crois celui en usage à la Station agronomique de l'Aisne infiniment plus pratique.

La nouvelle filtration se fait sur BERZELIUS suédois et avec les entonnoirs spéciaux de JOULIE, à longue douille. Ils sont supportés par des anneaux de verre fixés eux-mêmes à une tringle de bois; des planchettes supportent les verres recevant le liquide filtré. Un vase de MARIOTTE, en charge sur le tout — et de la tubulure inférieure duquel partent des tubes de caoutchouc, terminés par des ajutages de verre et fermés par des pinces de MOHR., — contient l'eau ammoniacale nécessaire pour le lavage du précipité. On doit enlever toute trace de citrate qui empêcherait l'emploi de K^4FeCy^6 comme indicateur.

Les lavages terminés on met le filtre dans une capsule de porcelaine, la fiole contenant encore, adhérents aux parois, des cristaux de $MgAzH^4PO^4$, est lavée à l'eau acidulée par AzO^3H, puis rincée. Avec deux agitateurs on déchire le filtre, le précipité se dissout, on teinte à la cochenille (MALOT [4]) on neutralise à l'eau ammoniacale, on réacidule très légèrement, on ajoute 5 cc. d'une solution acide de CH^3COONa, qui permettra de maintenir au titrage une acidité acétique malgré la décomposition de $(AzO^3)UO^2$. — On sait que $PO^4AzH^4(UO)^2$, est soluble dans les acides forts.

On chauffe, au début de l'ébullition et on ajoute de la liqueur titrée d'urane, avec une burette anglaise ou de HUGHES, en agitant continuellement. La fin de la précipitation est indiquée par disparition de la teinte rose, la cochenille se précipitant en laque verte; l'excès de liqueur s'apprécie en mêlant une goutte du liquide à l'une des gouttes de K^4FeCy^6 en solution au dixième, déposées sur une assiette paraffinée dont la teinte blanche permet l'appréciation facile de la coloration produite. Des essais à blanc ont permis de déterminer cette correction qui varie suivant intensité de 0 cc. 2 à 0 cc. 5 de liqueur.

D'autres essais, faits avec une solution type d'un sel pur $PO^4H(AzH^4)^2$, ont permis de déterminer le titre de la liqueur d'urane; il est tel que chaque cc.

1. MÜNTZ. *Loc. cit.*
2. *Experimental station record* : (Station de Halle-sur-Saale).
3. GRANDEAU. *Traité d'analyse des matières agricoles.*
4. Voir DENIGÈS : *Chimie analytique*, où la méthode est parfaitement décrite et expliquée.

Digitized by Google

correspond à 0 gr. 0025 de P^2O^5, comme l'on opère sur 0 gr. 25 de l'engrais, le nombre de cc. lus à la burette, moins la correction, donne immédiatement la teneur % en P^2O^5. Il est, pour cela, indispensable d'avoir une liqueur d'urane de titre constant, on y arrive en rejetant l'acétate, de plus en plus abandonné. $(AzO^3)^2UO^2$ se conserve beaucoup plus longtemps et permet de préparer de grandes quantités de liquide dont le titre ne varie pas. Encore faut-il pour cela certaines précautions. On suivra les indications de GRANDEAU [1], mais en ajoutant AzH^3 et CH^3COOH très dilués par très petites quantités à la fois, et à intervalles bien séparés. La liqueur filtrée préparée ainsi est assurée contre tout dépôt ultérieur. Des vérifications faites à plusieurs reprises, six mois et un an après préparation, il résulte que le titre est absolument invariable. Pour arriver au titre exact — et l'importance est grande, puisque c'est ce qui évite tout calcul — on prépare la liqueur un peu plus concentrée qu'il ne faut, n'ajoutant la quantité d'eau qu'après titrage, et peu à peu.

Il y aurait beaucoup encore à décrire dans les laboratoires de la Station agronomique de l'Aisne; je veux m'en tenir à ces deux dosages: c'est ceux que l'on fait en plus grand nombre et que, par conséquent, on a été amené à plus perfectionner dans le sens que je voulais indiquer. Il apparaît que les caractéristiques en sont:

La Simplicité. — Quoiqu'il n'y paraisse guère peut-être à la description, forcément surchargée — que de mots il faut pour expliquer l'opération la plus simple — ces méthodes comportent une suite de manipulations excessivement faciles. Pour être acquises quelquefois par des complications d'instruments, elles n'en sont pas moins très simples et commodes. La disposition du laboratoire a été étudiée spécialement, longuement, remaniée à plusieurs reprises pour la commodité des opérations qui y sont faites; on peut dire de même des méthodes, des appareils qui y sont placés à l'endroit qu'il faut, spéciaux à tel usage, s'y prêtant très bien. Les liqueurs titrées sont établies de telle sorte que, combinées avec les quantités pesées habituellement, les graduations spéciales de la verrerie, une simple lecture donne directement le résultat cherché.

La Rapidité. — Cette qualité se lie à la précédente et les considérants qui précèdent la prouvent aussi. On remarquera encore que toutes les méthodes sont volumétriques, essentiellement plus rapides que les pondérales. Elles passent, il est vrai, pour moins précises. Je crois qu'il ne faut pas s'illusionner là, l'exactitude s'obtient surtout par de l'habileté soigneuse. Et le grand nombre de décimales que peut facilement fournir la pesée finale n'est très souvent qu'un trompe-l'œil, les multiples causes d'erreurs: précipités toujours incomplètement lavés, impuretés de réactifs, entraînements, pertes, dépassent bien souvent plusieurs des dernières décimales indiquées.

Exécutées avec une verrerie jaugée rigoureusement exacte, avec des liqueurs titrées soigneusement faites et vérifiées souvent, les analyses volumétriques valent les autres, elles sont infiniment plus rapides. On s'assure encore cet avantage en ayant — quand on ne peut mieux faire, comme ci-dessus — des tables qui suppriment tous calculs, c'est-à-dire perte de temps et chance d'erreurs. Aussi: en faisant toutes analyses par séries de mêmes dosages, la rapidité est telle que dans certains laboratoires l'on ne fait qu'un seul dosage d'un seul produit — ce qui permet de faire mieux encore avec un matériel et des méthodes plus perfectionnés, et de grandes quantités, et de chiffrer facilement le prix de revient. — Dans des laboratoires d'analyses de betteraves-mères, pour la reproduction, on a prélevé l'échantillon, pesé, broyé, diffusé, clarifié, jaugé, examiné, en un tube, au saccharimètre.... pour: deux centimes et demi [2].

La Perfection. — Est-ce à dire: « On en a pour son argent; on ne peut obtenir de tels résultats qu'au détriment de la précision ». Souvent, il est vrai. Mais qu'on y apporte les mêmes soins que dans un laboratoire sérieux, on aura des résultats aussi parfaits. Discutant, non sur la manière de manipuler, mais sur les méthodes elles-mêmes, on pourra objecter qu'en pratique on néglige quelquefois

1. *Traité d'analyse des matières agricoles.*
2. PELLET. *Bulletin Assoc. chimistes. suc. dist.*, 1892.

Digitized by Google

telles ou telles causes d'erreurs. Et, par exemple, dans les méthodes décrites ici, il n'est pas tenu compte, au jaugeage de l'insoluble qui reste dans le liquide? Qu'on se rassure, ce n'est pas une négligence, mais le volume de cet insoluble est si petit que bien inférieur à l'approximation finale. Tant que les précautions sont rationnelles et nécessaires on prend grand soin de les conserver et souvent de les perfectionner encore, mais il convient de laisser les précautions tatillonnes qui ne sont qu'inutiles.

La précision est plus qu'ailleurs encore indispensable dans les laboratoires industriels et commerciaux. Telle différence de un dixième pour cent s'y traduit par des milliers de francs. On y arrive d'autant mieux qu'un grand nombre de spécialistes éminents ont été amenés à étudier de très près les méthodes, et que le personnel, par cela même qu'il y est spécialisé, est rompu parfaitement à toutes les difficultés et toutes les délicatesses des anaylses qu'il fait journellement.

La Spécialisation. — Car, on est spécialisé, non seulement dans les usines, mais dans tous les laboratoires commerciaux ou officiels; ils sont si bien étudiés pour telle analyse qu'on en pourra faire difficilement d'autres. C'est une conséquence inévitable de la perfection. TAINE — peut-être trouvera-t-on la citation enfantine, mais elle est probante; au surplus, il convient de moins négliger les enseignements d'à-côté, qu'on affecte de le faire dans les périodiques spéciaux, — TAINE[1] disait: le premier homme n'avait qu'un outil, une pierre qui coupait et sciait mal; ses fils eurent une pierre qui coupait mieux mais sciait plus mal; nous avons une hache qui coupe très bien, mais ne peut plus scier. Pareillement, nous avons des laboratoires où l'on n'analyse que des sucres, ou des textiles, ou des papiers; les laboratoires municipaux ne s'occupent que de matières alimentaires, encore quand l'importance le permet, se scindent-ils en plusieurs services où dans l'un on ne s'occupe que des vins, dans l'autre de tel ou de tel autre produit; les stations agronomiques ne dosent guère que toujours les mêmes principes fertilisants, pour les autres besoins de l'agronomie, il est des stations spéciales: d'essais de graines, de pathologie végétale, de viticulture, de bactériologie... que sais-je. Certes, les petites stations à tout faire de province, ne peuvent s'essayer à lutter sur des sujets si divers contre celles-là, d'autant qu'à l'inverse de celles d'outre-océan, où collaborent: chimiste, zoologiste, entomologiste, géologue... leurs maigres budgets rétribuent insuffisamment et à peine un ou deux agronomes Maître Jacques.

Les Chimistes. — Ici nous quittons l'étude des procédés employés pour en étudier une des conséquences. Ce n'est plus de la chimie, encore que la question y soit liée; elle doit nous intéresser, je crois, en tant que faisant « profession », consacrant notre vie, nos études, nos efforts à la chimie, par goût peut-être, mais aussi et surtout dans un but indispensablement intéressé.

Une réflexion s'impose: manipulations simplifiées, rapides, faciles — et toujours pareilles, calculs faits à l'avance... il n'est pas nécessaire d'être chimiste pour s'acquitter de cette tâche-là. Ce serait un peu ironique d'exiger d'un employé qui, de janvier à décembre, dosera toujours le même sucre par lecture optique, au toujours même saccharimètre, la connaissance des derniers travaux sur le rhamnose et l'isordéose! Aussi remplace-t-on de plus en plus l'analyste par des façons d'employés dont le nom de « chimiste » masque mal l'ancien garçon de laboratoire. Et les jeunes diplômés des Instituts les plus réputés s'offrent en vain, même humblement et sans exigences à toutes sortes de travaux. J'ai souvent entendu déplorer le manque d'esprit de corps qui avait permis que certains « dressent » ainsi au détriment de leurs jeunes collègues, et même de la corporation toute entière, ces semblants de chimistes.

Je crois que c'est un mal nécessaire, le vrai chimiste ne peut que gagner à devenir directeur intelligent d'une sorte d'usine à analyses. Il a là plus et mieux à faire qu'à manipuler lui-même. Reste le petit ennui du même nom, dont on désigne les chimistes et ceux qui le sont si peu. Si c'est nécessaire, on en créera un autre, au demeurant, il est vain de s'arrêter à de si petites choses; les intéressés:

1. *Origines de la France contemporaine.*

Digitized by Google

industriels ou commerçants, ont appris, j'imagine, fût-ce à leurs dépens, à ne pas s'y tromper.

Et puis le fait existe définitivement, il s'étend, donc il est rationnel. Plus on voit les choses, plus il paraît que « le juste », « le bon », « le vrai », sont qualités incertaines, discutables et aléatoires; mais tout ce qui vient et reste malgré la dure lutte pour le renouvellement incessant, on ne peut nier puisque « c'est », que ce soit en harmonie avec le moment et le milieu rationnel.

Nous ne pouvons agir, ni rien faire à cela; mais tout en sachant bien notre impuissance, je crois qu'il est indispensable de s'attacher à prévoir la direction des événements de demain pour savoir, dans une certaine mesure, orienter nos efforts comme il faut.

VOYAGE D'ÉTUDE

des élèves de l'École municipale de Physique et Chimie industrielles de Paris

PAR E. TASSILLY

Docteur ès sciences,
Chargé de conférences de technologie à l'Ecole de Physique et Chimie industrielles de Paris

---

Le voyage d'étude de l'Ecole municipale de physique et chimie industrielles de Paris a eu lieu au cours de l'année 1906 dans les régions industrielles suivantes: le Creusot, Savoie et Dauphiné.

Seize élèves de la 22e promotion y ont pris part sous la direction de M. HALLER, membre de l'Institut, directeur de l'Ecole, assisté de MM. TASSILLY et J. LEROIDE et accompagné de M. CŒURET, économe-surveillant général.

Ces élèves ont en outre visité à Rouen, trois usines précédemment décrites dans notre article de 1904.

Ils ont suivant l'usage remis au retour des rapports concernant les usines visitées. C'est à l'aide de ces documents que nous avons pu rédiger l'article que nous présentons aux lecteurs de la *Revue*.

ETABLISSEMENTS SCHNEIDER ET Cie

Le Creusot (Saône-et-Loire)

L'usine du Creusot existe depuis fort longtemps; le premier haut fourneau y fut allumé en 1787. Après une période marquée par le développement de la construction mécanique (1836-1860) le Creusot en connut une autre caractérisée par le développement des grosses fabrications sidérurgiques. La nouvelle forge fut mise en activité par parties de 1863 à 1868, les premiers fours Siemens-Martin commencèrent à fonctionner en 1867 et le premier groupe de convertisseurs Bessemer de 6 tonnes en 1870.

Les procédés de déphosphoration (1879) firent abandonner, par suite de la concurrence de l'Est, la production des gros rails (1886) pour la fabrication du matériel de guerre, des grosses pièces de forge et des moulages d'acier, néanmoins le Creusot produit toujours quantité de barres courantes et de tôles.

L'usine dans son état actuel comporte :

1° Quatre hauts fourneaux alimentés par 155 fours à coke, 4 machines soufflantes à vapeur et 2 à gaz et 20 récupérateurs Cowper.

2° Deux convertisseurs basiques de 9 tonnes, coulant l'acier dans une fosse circulaire desservie par deux grues hydrauliques de 20 tonnes.

3° Une aciérie Siemens-Martin composée de 3 fours de 35 tonnes, 1 de 25 tonnes,

Digitized by Google

1 de 18 tonnes et 2 de 10 tonnes produisant annuellement 80 à 85.000 tonnes d'acier en lingots, pesant jusqu'à 150 tonnes. Une presse de 10.000 tonnes sert le cas échéant à comprimer les lingots.

4° Un atelier de fours à puddler rotatifs, servant à produire des massiaux pour four Siemens-Martin.

5° Une fonderie d'acier disposant de deux fours Siemens de 10 tonnes et d'un petit convertisseur.

6° Un atelier de forgeage de grosses pièces, comprenant un marteau pilon de 100 tonnes, un de 40 tonnes, un de 20 tonnes, quatre presses de 1.200, 2.000, 3.000 et 6.000 tonnes.

7° Un atelier de trempe pour blindages et éléments de canons.

8° Un atelier pouvant produire par an de 12.000 à 15.000 tonnes de bandages pour chemins de fer.

9° Une grande halle de puddlage et laminage où se trouvent avec les anciens trains à fer marchand, des trains à tôle et à blindages d'une puissance exceptionnelle.

10° Des ateliers de construction mécanique dont un nouveau, datant de 1901, pour la fabrication et le finissage des blindages.

11° Des ateliers de montage pour locomotives, arbres, hélices, machines à vapeur, matériel de guerre, etc.

12° Des ateliers de construction électrique.

13° Trois stations centrales électriques.

14° Des laboratoires d'essais chimiques et mécaniques.

Parmi les 3 stations centrales électriques, il en est une très importante qui fournit du courant alternatif simple à 2.000 volts que l'on réduit à 110 volts à l'aide de transformateurs Ganz et qui est utilisé pour alimenter 4.000 lampes à incandescence et 400 arcs. On produit également du courant continu à 220 volts pour l'alimentation de divers moteurs électriques répartis dans les ateliers. L'usine possède une puissance totale de 22.600 chevaux.

Dans ce qui va suivre, nous nous occuperons plus spécialement de l'élaboration du métal.

1° *Production de la fonte. Hauts fourneaux.*

Quatre hauts fourneaux de 20 m. de hauteur et d'une capacité de 363 m³, fonctionnent pour produire : 1° de la fonte Thomas, riche en phosphore et en manganèse et destinée au Bessemer basique; 2° de la fonte froide d'affinage ou de fonderie, suivant les cas; 3° des fontes supérieures pour Martin acide ou basique.

Ils consomment des minerais pauvres de Mazenay, des minerais phosphoreux, des scories de puddlage et de réchauffage, des pyrites grillées agglomérées et des minerais riches de diverses provenances.

Le coke est produit par 155 fours à coke, dans lesquels le charbon est introduit en un seul bloc obtenu par pilonage.

On emploie des houilles grasses à courte flamme, donnant un coke dur, dense et ne s'écrasant pas.

Les flammes perdues sont utilisées pour le chauffage des chaudières.

Le chargement des fours ainsi que le pilonage du charbon sont assurés électriquement.

Le coke est emmené par un transporteur continu et déversé dans les bennes de chargement des hauts fourneaux par un couloir incliné.

Les machines soufflantes à vapeur, au nombre de quatre, sont horizontales, les cylindres à vapeur sont à distribution par déclic, type Corliss. Les cylindres à vent sont munis de soupapes légères type Corliss, appliquées sur les fonds. La vitesse de l'air au passage de ces soupapes ne doit pas dépasser 20 mètres par seconde. L'air est refoulé dans un collecteur commun et on a adapté sur chaque machine un double régulateur de vitesse et de pression.

Les machines sont réparties en deux groupes de deux, dont une de réserve. Chaque machine peut développer une puissance de 300 chevaux à la vitesse indiquée, le débit étant de 6 m³ d'air par coup de piston. La tige des pistons des souffleries, qui est creuse, est refroidie par une circulation d'eau amenée par un tuyau souple.

Digitized by Google

Il existe, en outre, 2 machines soufflantes à gaz de haut fourneau de 600 chevaux chacune.

Au niveau du sol, 18 chaudières cylindriques tubulaires utilisent une partie des gaz des hauts fourneaux à la production de la vapeur.

2° *Production de l'acier.*

A) Affinage au Bessemer.

L'usine possède deux convertisseurs basiques de 9 tonnes.

Le vent est donné par une puissante machine horizontale. Les tuyères en magnésie sont suffisamment refroidies par le courant d'air et permettent aux fonds amovibles des convertisseurs de faire 60 coulées, en moyenne, au lieu de 25 à 35 quand les tuyères sont en terre réfractaire.

Une crémaillère commandée par un piston hydraulique et engrenant avec un pignon calé sur l'un des tourillons permet de manœuvrer l'appareil, l'autre tourillon sert à l'introduction du vent, qui est conduit à l'aide d'un tuyau dans la boîte à vent puis dans les tuyères et enfin dans le métal.

Une poche supportée par un bras horizontal monté lui-même sur la tête d'un piston hydraulique, distribue l'acier d'une coulée dans des lingotières disposées en arc de cercle dans une fosse. Deux grues hydrauliques de 20 tonnes servent au démoulage.

Ces 2 convertisseurs produisent annuellement 70.000 à 75.000 tonnes de lingots.

B) Affinage au Siemens-Martin.

Il y a, au Creusot, 7 fours Siemens-Martin produisant annuellement 80.000 à 85.000 tonnes de lingots.

En 1893, un four de 25 tonnes fut installé. Dans la suite on fit construire 3 fours de 35 tonnes auxquels on donna des chambres de récupération de 4.600 m^3 par tonne de capacité de laboratoire. La plate-forme de ces fours est à 4 m. au-dessus du sol de l'atelier et les matières y sont amenées par une voie en pente douce. Le chargement est effectué au moyen d'un appareil en forme de C, suspendu à un pont roulant électrique. Les fours, mis en service en 1895 et 1896, font 2 à 3 coulées par 24 heures et consomment moins de 350 kgs de charbon par tonne de lingots.

On coule toujours en poche, chaque four ayant sa fosse de coulée. Pour les gros lingots on utilise une fosse spéciale de 37 m. 65 × 12 m. et profonde de 10 m., desservie par un pont roulant de 150 tonnes, ayant 22 m. 50 de portée et circulant sur des rails à 10 m. au-dessus du sol.

Il y a, en outre, une grue de 120 tonnes.

A l'une des extrémités de la grande fosse on a établi une presse Whitworth, de 10.000 tonnes, pouvant comprimer des lingots de 6 m. de hauteur et de 1 m. 520 de diamètre.

Cette installation a fourni, de 1896 à 1900, 392 lingots comprimés, d'un poids variant de 16 tonnes à 63 tonnes et représentant au total 12.500 tonnes environ.

3° *Ateliers de puddlage.*

Il y a trois sortes de fours :

1° Fours à main;

2° Fours mécaniques Lemut;

3° Fours rotatifs.

Le four à main comporte 3 parties : 1° le réchauffeur de fonte, 2° le four, 3° le foyer.

Une opération dure 45 minutes environ ; on met 230 kgs de fonte, on brasse au crochet et on divise la matière en 4 loupes spongieuses portées successivement au cinglage.

Pour favoriser le brassage, on ajoute 3 kgs de carbonate de sodium.

Les fours mécaniques Lemut sont identiques au précédent, sauf que le crochet est mû par un renvoi fort simple que commande un arbre rotatif transverse, situé au-dessus du four et mû à la vapeur. Ces fours contiennent 550 kgs de fonte, que l'on divise en 6 loupes, après avoir ajouté 3 kgs de carbonate de sodium par charge. Les loupes produites par ces deux variétés de fours sont cinglées avec deux pilons de 2,5 tonnes.

Digitized by Google

Les fours rotatifs du système Danks-Bouvard, au nombre de trois, sont alimentés en fonte liquide par un four Siemens à reverbère destiné à fondre la fonte.

Une machine de 30 chevaux actionne un ventilateur soufflant le foyer.

Le cinglage des deux loupes de 500 kgs chacune, fournie par chaque charge, se fait au moyen d'un pilon de 20 tonnes. On obtient ainsi des massiaux envoyés au four Siemens-Martin. La production en massiaux est de 30 tonnes par four et par 24 heures.

Laboratoires d'analyses et d'essais.

En dehors des essais simples et immédiats de rupture, effectués dans un petit atelier voisin du train de laminoirs, on procède à des essais plus précis dans des laboratoires spéciaux.

Pour les essais de rupture, on emploie divers types de machines: machine Maillard, machine à levier, machine verticale du type dit PLM, d'une force de 65 tonnes, amplifiant les charges 1.600 fois.

Dans cette dernière, deux poids curseurs de 3,75 et 37,5 kgs glissent sur le bras et suffisent pour le calibre des éprouvettes essayées.

Voici quelques résultats relatifs à des éprouvettes d'une longueur utile de 200 mm., essayées devant nous.

1° Un acier ordinaire a donné 45,8 tonnes, soit 36,7 kgs par mm^2, avec un allongement relatif de 38,5 %.

2° Un acier à 6-7 % de manganèse et 12 % de nickel s'est rompu pour 32,6 tonnes, soit 73,3 kgs par mm^2, avec un allongement relatif de 75 %.

L'allongement correspondant à la partie strictionnée atteignait 87 %.

On procède également à des mesures de fragilité au choc.

En outre, la métallographie microscopique tient une place importante dans les essais effectués au Creusot.

Le laboratoire comporte une installation de polissage assez complète, des microscopes photographiques de Le Châtelier, des lanternes à projection, etc.

Les essais effectués au laboratoire de chimie concernent le dosage des éléments suivants : carbone total, carbone graphitique, manganèse, chrome, phosphore, soufre, silice, etc...

Carbone total. — On traite la fonte finement pulvérisée par une solu-sulfochromique, qui dissout les métaux et brûle le carbone; il se dégage CO^2, qui est recueilli dans de la potasse et évalué par diminution de volume.

Carbone combiné. — On attaque à l'acide nitrique, on filtre pour séparer le graphite et la liqueur résiduelle présente une coloration qui permet l'estimation du carbone par comparaison avec une échelle de types.

Graphite. — On attaque la fonte par de l'acide azotique; on dissout la silice par KOH, on a comme résidu du graphite qui est pesé sur filtre taré.

Manganèse. — On attaque le métal par HCl, on reprend par AzO^3H, puis on ajoute du métaphosphate de soude et un peu de PbO^2. Il y a formation de métaphosphate manganique dosé colorimétriquement par comparaison avec une échelle de types.

Chrome. — Le métal est attaqué par du bioxyde de sodium. On sépare les sels de fer des sels de chrome par l'éther, qui dissout seulement les premiers. On dose le chrome à l'aide d'une solution titrée de sel de Mohr.

Phosphore. — Cet élément est dosé à l'état de phosphomolybdate, pesé sur filtre taré.

Soufre. — Le soufre contenu dans les pyrites et dans les aciers est dosé de la façon suivante. On fait passer un courant d'hydrogène et de CO^2 sur le métal porté au rouge dans un tube réfractaire. Il se forme de l'hydrogène sulfuré qu'on fait barboter dans des ampoules contenant de l'azotate d'argent en solution titrée. Le nombre de boules qui noircissent indique la proportion de soufre contenu dans la fonte.

Silicium. — On attaque par un mélange d'acides azotique et sulfurique et on insolubilise la silice par évaporation; on reprend par l'eau, on filtre et on pèse la silice après calcination.

On nous excusera de ne pas entrer dans le détail des opérations que subit le métal

Digitized by Google

avant d'être livré au commerce sous des formes diverses : tôles, blindages, pièces de forge, locomotives, matériel de guerre, etc., mais l'importance des ateliers du Creusot est telle que leur description eut exigé un développement que ne comporte pas le cadre de cet article.

Tannerie de MM. les petits-fils de F. Bal

à Chambéry (Savoie).

L'usine, située à 1 km. de Chambéry, au bord de l'Hyères, traite exclusivement les peaux de veau, par le procédé classique de tannage à l'écorce, dans le but de produire du veau ciré.

En dehors des peaux fraîches, provenant des abattoirs de Chambéry, l'usine traite des peaux sèches d'importation. Elles arrivent principalement du Tyrol, d'Allemagne et de Hongrie. Le sel marin est employé pour conserver les peaux fraîches, la naphtaline pour les peaux sèches.

On emploie exclusivement, pour le tannage, l'écorce de chêne : chêne blanc du pays, à 7 francs, et chêne vert du midi, à 8 fr. 75, 9 francs les 100 kgs.

L'écorce arrive en fagots ; elle est déchiquetée à l'aide d'un concasseur formé de deux cylindres cannelés, tournant en sens inverse, puis pulvérisée sous des meules.

Avant de commencer le traitement des peaux, il est nécessaire de les soumettre à un travail de rivière pour enlever le sang, la bouse, le sel et autres matières étrangères. La durée de l'opération est prolongée s'il s'agit de peaux sèches.

On procède ensuite au reverdissage, puis à un triage des peaux suivant la couleur des poils.

Après un séjour de 7 à 8 jours dans des pelains calciques d'alcalinité croissante on pratique, sur chevalet, l'ébourrage avec un couteau rond et l'écharnage avec un couteau tranchant, on enlève également les oreilles et les émouchets.

La bourre est lavée, essorée ou séchée à l'air, suivant la saison, et expédiée en Allemagne à des prix variant de 44 à 155 francs les 100 kgs, suivant la couleur, ce qui explique le classement préalable.

Les débris d'écharnage conservés dans de la chaux constituent les colles-matières, qui sont livrées aux fabricants de colles et gélatines à Lyon.

Pour éliminer l'excès de chaux, les peaux sont façonnées, puis soumises dans un turbulent à un lavage qui dure environ 20 minutes.

Tannage. — La peau en tripes ainsi préparée renferme encore un peu de chaux qui aurait pour effet, lors du tannage, de produire des cuirs durs et de couleur rougeâtre. On obtient de bons résultats par immersion des peaux dans des jus épuisés, riches en acides organiques et faibles en tanin, contenus dans des cuves munies d'agitateurs. En même temps, la peau se graine, prend couleur et fixe une petite quantité de tanin.

On fait passer les peaux successivement dans 3 cuves, où elles sont mises en contact avec des jus de plus en plus concentrés. Le séjour dans chaque cuve dure 15 à 20 jours. Au cours de ce travail les peaux sont à plusieurs reprises levées et égouttées (*mise en retraite*).

Il ne reste plus, pour achever le tannage, qu'à effectuer la *mise en potée* ou *refaisage,* dans de grandes cuves en bois, où les peaux sont couchées, chaque lit étant séparé du voisin par une couche de tan. On ajoute des jus concentrés et on recouvre le tout d'une couche d'écorces (chapeau). On donne ainsi deux poudres ; la première demande 2 mois et la seconde 3 mois.

Il faut en tout 2 kgs à 2 kgs 5 d'écorces par kg. de peau fraîche.

En sortant des cuves les peaux sont lavées, égouttées, passées en piles à la presse hydraulique, puis soumises à un traitement mécanique dans un tambour tournant, muni à l'intérieur de chevilles en bois, ce qui a pour but de déplisser le cuir.

Corroyage. — On procède au drayage sur chevalet pour donner au cuir une épaisseur uniforme. Les rognures sont vendues aux fabricants de cuir factice.

Les peaux sont ensuite lavées dans des foulons pendant 15 à 20 minutes.

Digitized by Google

La mise au vent est effectuée à l'aide d'une machine dont l'organe principal est constitué par deux cylindres filetés en hélice. Cette opération a pour effet d'essorer le cuir et de lui faire perdre son grain.

Le cuir est ensuite nourri avec un mélange de suif, moëllon, et huile de foie de morue.

Le suif est préparé à l'usine même, à partir du suif en branches, et le moëllon est une matière grasse extraite des peaux chamoisées et fournie par les chamoiseries.

Les cuirs sont suspendus 5 à 6 jours dans une chambre chaude, puis empilés et laissés en cet état pendant 3 semaines. Au bout de ce temps on enlève l'excès de matière grasse avec une étire (dégraissage). Les résidus gras trouvent emploi en savonnerie.

Le cuir est ensuite blanchi avec un outil tranchant dans une direction déterminée (blanchissage), puis dans une direction perpendiculaire à la précédente (traversage). On traite de même le côté fleur (dégraissage de fleur). La perte dans ces diverses opérations atteint 6 %. Enfin, à l'aide d'un liège on effectue le grainage, qui a pour effet de faire ressortir le grain du côté fleur.

Par triage on classe les peaux suivant leur poids et leurs dimensions, par lots de 12 peaux, pesant de 8 à 50 kgs.

Veau ciré. — Le veau ciré exige des façons spéciales, consistant à noircir puis à glacer le cuir.

Pour cela, à l'aide d'une brosse, on enduit le côté chair d'une pâte formée de noir de fumée, de suif et d'huiles de lin et de morue, de siccatif (fiel) et d'essence.

On applique ensuite une première colle formée de suif, d'huile et de déchets de ganterie gélatinisés, puis on procède au glaçage avec une étire en verre.

Enfin on applique avec une éponge une deuxième colle préparée avec des fragments de peau de chevreau, provenant des ganteries.

L'usine produit environ 200 peaux par jour et il faut tout près d'une année pour effectuer la transformation d'une peau brute en cuir prêt à livrer.

Manufacture de tanins de M. P. Rey

A la Rochette (Savoie).

Cette usine traite le bois de châtaignier dans le but d'extraire les principes astringents qu'il renferme et de les livrer au commerce sous forme d'extrait à 25° B.

Le travail comporte les opérations suivantes : 1° déchiquetage du bois; 2° épuisement par l'eau en autoclaves; 3° décoloration; 4° concentration au triple effet. Le bois de châtaignier abondant dans la région revient à 20-25 francs la tonne.

1° *Déchiquetage du bois.*

Les bois abattus sont divisés en tronçons de 80 cm. de longueur, à l'aide d'une scie mécanique. Le déchiquetage est obtenu à l'aide d'une machine formée de deux pièces tronconiques tournant autour d'un axe horizontal, et munies de couteaux suivant les génératrices. Les deux éléments de la raboteuse ainsi constituée sont reliés par leurs petites bases et le tout est contenu dans une enveloppe métallique portant la trémie de chargement dont l'axe est contenu dans le plan de symétrie de l'appareil.

La force motrice est fournie par un moteur à vapeur Westinghouse de 50 HP.

La raboteuse, absorbant 25 à 30 HP et animée d'une très grande vitesse, permet de diviser très rapidement le bois en menus fragments qu'une chaîne à godets transporte immédiatement dans des magasins situés au premier étage au-dessus des diffuseurs.

2° *Traitement en autoclaves.*

Il y a deux batteries de six autoclaves en cuivre, de forme cylindro-conique, ayant 2 m. de hauteur et 1 m. 50 de diamètre et pouvant contenir chacun 2.000 kgs de bois. Le chargement se fait à l'aide de trémies, au niveau du sol des magasins. On effectue l'épuisement sous une pression de 1 kg., une pression supérieure pouvant amener l'altération d'une notable quantité de principes astringents.

Digitized by Google

L'épuisement est méthodique et demande 12 heures pour être complet.

Pour refroidir les jus sortant de la batterie on les dirige dans une canalisation installée dans le lit de la rivière puis, à l'aide d'une pompe, on les remonte dans des bacs où l'on procède à la décoloration.

3° *Décoloration.*

Cette opération n'a pas pour but la diminution de teinte de l'extrait, mais bien l'élimination de principes qui, en demeurant dans l'extrait, auraient pour effet de donner, lors de son emploi, une coloration trop accentuée au cuir.

On emploie à cet effet, à l'usine de la Rochette, le procédé Gondolo. Il consiste à battre les jus avec du sang ; puis à élever la température de façon à provoquer la coagulation du sang qui entraîne les impuretés et, en même temps, ce qui est regrettable, une petite quantité de tanin.

4° *Concentration.*

Les jus décolorés sont décantés, après repos dans des cuves en ciment, puis concentrés dans un triple effet pouvant produire 12.000 kgs d'extrait en 24 heures. Le vide est produit par une pompe branchée sur le 3e effet. Le jus est concentré dans la 1re caisse à 12°, dans la 2e caisse à 18° et sort de la 3e caisse à 25° B. L'extrait ainsi préparé est mis en futs et exporté, la clientèle étant surtout étrangère.

Force motrice et chauffage.

L'usine ne consomme pas de charbon. Les chaudières du genre Godillot, au nombre de 4, sont exclusivement alimentées avec le bois épuisé, amené des diffuseurs par un ensemble de trappes et de plans inclinés.

La vapeur produite est utilisée pour le chauffage des appareils et le fonctionnement des moteurs.

Un moteur Westinghouse de 50 chevaux actionne la raboteuse et un moteur de 25 chevaux est utilisé pour le fonctionnement de deux pompes, dont l'une est reliée au triple effet et l'autre est employée pour effectuer la circulation des jus.

Statistique.

On obtient 10 tonnes d'extrait par 60 tonnes de bois traité. Le prix de vente est tombé de 35 francs les 100 kgs (1896) à 23-24 francs les 100 kgs.

L'usine, y compris la scierie qui y est annexée, occupe 60 ouvriers.

Société anonyme des cartonneries de la Rochette (Savoie).

Matières premières.

Les matières employées pour la fabrication du carton sont, avec la pâte de bois mécanique, une certaine quantité de pâte de bois chimique importée et des vieux chiffons, des papiers et des journaux provenant en grande partie de la région de Lyon. Le bois mécanique est préparé à l'usine avec du sapin, abondant dans le pays, et un peu de bouleau qui a l'avantage de donner une pâte maigre susceptible de fournir du papier analogue au papier de chiffons.

Traitement du bois.

Le bois est tout d'abord scié mécaniquement en morceaux de 38 cm. de longueur et les billes ainsi débitées sont écorcées à l'aide d'une machine constituée par un plateau circulaire horizontal portant 5 couteaux disposés suivant les rayons et tournant, à 600 tours par minute, autour d'un axe vertical. Les billes sont appliquées au moyen de deux roues dentées, montées sur un arbre tournant lentement et imprimant au bois un mouvement de rotation. Quand la bille a fait un tour complet, l'ouvrier agit sur le système compresseur et la bille est projetée automatiquement sous l'influence de la force centrifuge. L'écorçage est terminé à la main, avec une plane ou une hache. Les déchets (6 à 8 % du poids du bois brut) sont utilisés pour le chauffage des générateurs de vapeur.

Les morceaux trop volumineux sont sectionnés afin de permettre leur admission dans les presses défibreuses.

Celles-ci sont constituées par des meules en grès de 1 m. 50 de diamètre, tournant avec une vitesse périphérique de 14 mètres par seconde.

Digitized by Google

Le bois est maintenu contre la meule à l'aide de 6 presses hydrauliques actionnées par une chute d'eau de 75 m. On dispose ainsi d'une pression de 7 kgs 5 par cm² mais on n'utilise que 2 kgs par cm² sur la surface de frottement. Par les trémies de chargement on introduit pour chaque presse 4 à 5 billes qui entrent en contact avec la meule suivant leurs génératrices. Chaque meule défibreuse est mue par une turbine hydraulique. L'usine dispose d'une force totale de 900 chevaux. On peut produire 14 kgs de pâte par cheval et par jour. Le défibrage se fait naturellement en présence d'eau.

L'ouvrier met en marche un nombre de presses en rapport avec la puissance dont il dispose et qui est variable avec le débit de l'eau.

Comme les meules perdent leur grain assez rapidement, on les remet en état en appliquant sur la surface usée de la meule mise en mouvement, des molettes en acier trempé.

Raffinage du bois mécanique.

La pâte provenant des défibreuses est soumise à un premier tamisage dans des bacs à l'intérieur desquels tourne un cylindre de cuivre perforé. La pâte refusée est envoyée au raffineur, constitué par deux meules superposées et munies de cannelures, l'une étant fixe et l'autre mobile. La pâte subit ainsi une sorte de cisaillement qui la met dans un état de division convenable.

On procède ensuite à un tamisage sur une table à secousses dont les ouvertures ont 1,4 mm. La pâte refusée retourne au raffineur tandis que la pâte tamisée, titrant 8 kgs par mètre cube, va aux épaississeurs, constitués par des cylindres creux dont la surface longitudinale est en toile métallique et qui plongent dans des bacs où arrive la pâte étendue. L'eau en excès passe à l'intérieur des cylindres et la pâte épaissie se fixe sur leur surface extérieure d'où on la détache à l'aide de filets d'eau sous pression.

Les eaux filtrées renferment encore un peu de pâte (pâte folle). Par repos dans des bassins, suivi de décantation, on en peut retirer 0 kg. 5 de pâte sèche par mètre cube.

La pâte ainsi préparée est chargée avec 15 % de sulfate de chaux, dont la moitié environ se trouve éliminée dans les opérations ultérieures. Pour donner du corps à la pâte, on ajoute une certaine proportion de cellulose d'importation, préalablement broyée sous des meules, en présence d'eau. Cette cellulose vient surtout de Norvège, sous forme de cartons percés par la douane.

Les vieux papiers subissent un traitement analogue avant d'entrer en travail. Quant aux chiffons qui peuvent entrer dans la composition du carton, ils sont, au préalable, défilés par un appareil spécial qui les hache en morceaux excessivement menus, au moyen d'un cylindre garni de lames.

Le mélange est réalisé dans une pile.

Fabrication du carton.

La pâte, en sortant de la pile, est dirigée dans une cuve de grandes dimensions où elle est maintenue homogène à l'aide d'un agitateur à palettes. Elle titre alors 25 à 30 kgs au mètre cube. On la déverse sur la table de la machine, en plus ou moins grande quantité, suivant l'épaisseur que doit avoir le carton.

L'eau est éliminée par simple égouttage, puis par succion à l'aide de pompes et d'éjecteurs ou siphons.

Le carton encore très humide est pressé par des cylindres entre des feutres sans fin, enfin séché au moyen de cylindres chauffés à la vapeur. On peut, en outre, à l'aide d'une presse, coller sur l'une des faces un papier blanc glacé ou coloré. Une 2e presse permet d'effectuer au besoin la même opération sur l'autre face.

Le carton est livré au commerce en feuilles ou en bobines. L'usine, qui occupe 120 ouvriers, produit annuellement 3 millions de kgs de carton.

Etablissements Terray et Cie.

A Grenoble.

On traite, dans ces établissements, des peaux de moutons, chèvres et chevrettes, en vue d'obtenir des cuirs pour la maroquinerie et la ganterie. Ces peaux,

Digitized by Google

de provenances diverses, sont triées d'après la qualité de la laine qui est d'ailleurs en raison inverse de celle de la peau correspondante.

On distingue les variétés suivantes :

Laine noire de Macédoine, grossière.

Laine blanche de Macédoine, propre à faire des matelas.

Laine de Sardaigne, analogue au poil de chien (la peau donne du bon cuir).

Laine d'Espagne (Salamanque), assez grossière.

Laine grise de France, souple.

Laine d'Espagne, fine.

Laine du Maroc, blanche et grossière.

Laine de Paris, assez fine.

Laine métis de France, la plus fine.

Pour le mouton, la laine représente 10 à 25 % de la valeur totale, tandis que pour le chevreau elle atteint seulement 1 %.

La qualité de la laine dépend aussi des méthodes de travail. A Mazamet, où on pratique l'échauffe, la laine est de qualité supérieure, mais au détriment du cuir.

A Grenoble on cherche à obtenir avant tout du bon cuir, mais, cependant, en ménageant autant que possible la laine.

Parmi les chevreaux de bonne qualité il faut mentionner les chevreaux épinglés de Calcutta, c'est-à-dire séchés en les maintenant étendus sur une planche, ce qui a pour effet de produire des peaux dont la surface est uniforme et régulière.

Les peaux de Macédoine arrivent retournées comme celles des lapins.

On peut conserver à l'usine un stock considérable de peaux en les additionnant de sel dénaturé à la naphtaline.

Les peaux, avant d'être travaillées, sont lavées et nettoyées. On donne 10 à 12 heures de boisson en eau courante, puis on procède, dans des bassins, à un lavage méthodique qui dure 24 heures. Ce traitement est suivi d'un égraminage effectué à la main, pour détacher les matières étrangères encore adhérentes à la peau et au poil.

Ces opérations sont communes aux diverses variétés de peaux traitées à l'usine.

Les peaux de moutons et de chèvres, préalablement lavées et nettoyées, sont enduites du côté chair d'une bouillie de chaux et de sulfure de sodium, à l'aide d'une sorte de balai souple. Les ouvriers qui manient les peaux ainsi traitées ont les mains protégées par des gants de caoutchouc.

La chaux provient des environs de Grenoble et le sulfure de sodium est importé d'Allemagne dans des fûts en métal de 30 kgs. Les peaux sont empilées chair contre chair ; on les conserve dans cet état pendant un certain temps variable avec la température, puis on les rince pour enlever la pâte épilatoire.

Les peaux subissent ensuite l'action des pelains d'alcalinité croissante contenus dans des cuves en maçonnerie, au nombre de trois, chacune d'elles pouvant contenir 120 peaux de mouton.

On éteint la chaux à raison de 35 litres d'eau pour 100 kgs de chaux. Les charges sont respectivement 6, 12 et 18 décalitres. Les peaux séjournent 48 heures dans chaque cuve et passent de l'une à l'autre directement. Cette manutention doit être faite avec rapidité pour éviter la carbonatation de la chaux adhérente aux peaux et l'altération de celles-ci sous l'influence de l'air humide en présence d'alcalis.

Après 3 charges de peaux, la cuve est épuisée et doit être renouvelée.

Pendant le travail, on évite de renouveler les pelains, la couche superficielle de carbonate formant isolant et empêchant la diminution de l'alcalinité du bain.

Les peaux, en sortant des pelains, sont lavées puis soumises à l'ébourrage, effectué à la main, sur chevalet, à l'aide d'un couteau rond. La laine est recueillie et lavée très soigneusement dans un bassin à l'eau courante, puis séchée et classée suivant qualité.

Les peaux subissent ensuite *l'écornage,* qui consiste à enlever les portions inutiles qui, sous le nom de colles-matières, sont vendues aux fabricants de colle de Lyon. Les peaux sont encore imprégnées de chaux qui doit être totalement éliminée avant de procéder au tannage.

Digitized by Google

On effectue pour cela un foulonnage, en présence d'eau, dans des tambours rotatifs armés intérieurement de chevilles de bois dur.

L'eau sort claire au bout d'une heure de travail.

Après un dernier lavage au foulon on porte les peaux dans un bain à 1 % d'acide chlorhydrique, contenu dans une série de coudreuses ou cuves semi-cylindriques en bois, munies d'un agitateur constitué par un arbre à palettes de bois commandé par une transmission.

On termine par un lavage à l'eau.

L'écharnage est effectué à la machine et les déchets sont recueillis pour colles-matières.

Les peaux en tripes sont triées, les plus belles étant réservées pour les nuances claires. Autrefois on teignait avant de tanner, aujourd'hui on fait l'inverse.

Pour les nuances claires on tanne au sumac et pour les nuances foncées au chrôme. On emploie également l'alun et le gambier.

Tannage au sumac.

On soumet les peaux, au préalable, à l'action d'un confit de son tiède, préparé à raison de 200 gr. de son par peau, et on les maintient une journée dans le bain de façon à éliminer les dernières traces de chaux et à produire le gonflement des tissus. L'acide lactique, qui prend naissance par fermentation du son, est l'agent actif du confit.

Le sumac employé pour le tannage provient généralement de Sicile; il coûte 20 francs environ les 100 kgs et titre 10 à 15 % en matières astringentes.

Les peaux sont cousues mécaniquement deux par deux, chair contre chair, de façon à former des sacs que l'on bourre de sumac. On en ferme l'orifice et l'on immerge dans un bain de sumac pendant un temps variable de 36 à 48 heures.

On complète le tannage par un traitement en bain de sumac, dans les coudreuses, qui dure une journée.

Les peaux sont ensuite lavées, égouttées et mises à sécher dans une étuve traversée par un courant d'air aspiré par des ventilateurs et chauffé par passage sur des radiateurs à vapeur.

Tannage au chrôme.

Les peaux passent successivement dans trois bains de chrôme, de concentration croissante, contenus dans des cuves munies d'agitateurs, et séjournent 24 heures dans chaque cuve. On termine par un lavage.

Une section pratiquée dans la peau doit présenter une teinte verte uniforme. Ce procédé a l'avantage d'être économique. Le prix de revient est, en effet, pour une douzaine de peaux, de 0 fr. 75, tandis qu'il atteint 8 francs quand on emploie le sumac.

Corroyage.

Il a surtout pour but de donner de la souplesse au cuir. On effectue pour cela le *palissonnage,* à l'aide d'une machine ou à la main, puis le hardage.

Teinture.

On emploie des couleurs naturelles et artificielles et l'on teint à l'auge ou à la brosse.

Dans le premier cas, les peaux sont trempées plusieurs fois dans des auges où l'on fait couler la teinture.

On procède parfois à un mordançage préalable.

Pour teindre à la brosse, on étale les peaux sur une table et on les frotte avec une brosse imprégnée de matière colorante.

Une fois teintes, les peaux sont lavées, séchées et apprêtées. Pour cela, on frotte le côté fleur avec un chiffon imbibé d'une mixture à base d'huile de lin, puis on lustre à la machine et finalement on repasse avec un fer modérément chauffé.

Mégisserie.

On traite des peaux d'agneau et de chevreau pour la ganterie. Chaque peau peut fournir deux paires de gants. Après nettoyage, les peaux sont enduites, sur le côté chair, d'une bouillie composée de 1 p. d'orpin pour 2 à 3 p. de chaux. On plie chair contre chair et on abandonne en piles pendant un temps variable. Après lavage on encuve dans des pelains faibles, au sortir desquels on pratique l'ébour-

Digitized by Google

rage avec le couteau rond, sur le chevalet, puis l'écharnage, ce qui, au total, correspond à une perte de 12 %.

Les peaux sont ensuite maintenues quelques heures dans un bain contenant des excréments de chien ou des fientes de pigeon en putréfaction, puis immergées dans un confit de son où elles demeurent trois jours.

Elles sont alors aptes à recevoir l'habillage, qui consiste à foulonner les peaux dans une nourriture tiède, composée de sel, de jaune d'œuf, de farine, d'alun et d'eau.

Les peaux absorbent le tiers du poids de la nourriture et le prix relativement élevé des jaunes d'œufs rend cette façon assez onéreuse.

L'usine consomme annuellement pour 150.000 francs de jaunes d'œufs, provenant principalement de la Syrie et d'Extrême-Orient. Pour éviter leur altération on emploie du glycéroborate de soude.

Il faut 9.000 œufs, pesant 750 kgs, pour produire 250 kgs de jaune. Le blanc est employé pour faire de l'albumine.

Après l'habillage, les peaux sont séchées et soumises au corroyage.

Le palissonnage effectué à la main est suivi du dolage, qui consiste à appuyer le côté chair sur une meule en bois, recouverte d'émeri très fin et animée d'une grande vitesse de rotation.

La peau, devenue très souple, est rincée puis mise au vent. Elle est alors prête à recevoir la teinture.

On commence par mordancer les peaux, du côté fleur pour les gants glacés et du côté chair pour les gants de Suède.

Après un foulonnage en présence d'eau, au pied ou au turbulent, on étale les peaux sur une table légèrement courbe, recouverte d'une glace, et l'on applique le mordant à la brosse en frottant plusieurs fois en long puis en large.

La peau mordancée est mise à sécher sur une corde. La teinture est appliquée comme le mordant, puis on lave et on sèche. Il ne reste plus qu'à donner un léger apprêt à l'huile de poisson et à lustrer au fer chaud.

Fabrication des gants.

Pour la fabrication des gants, le point délicat consiste dans la meilleure utilisation possible d'une peau, afin d'éviter les pertes. Le découpage se fait au ciseau ou mécaniquement. Les éléments constitutifs d'un gant sont réunis et envoyés à la couture. Il y a, dans la ville et aux environs, 25.000 personnes occupées à ce travail qui se fait à la main ou à la machine.

On place ensuite les boutons qui sont fabriqués à Grenoble, dans une usine spéciale, occupant 1.200 ouvriers.

Les établissements TERRAY et Cie produisent annuellement 60.000 douzaines de paires de gants.

Dans une usine voisine des précédentes, les petites peaux sont tannées et teintes, puis livrées aux fabricants de gants.

Le tannage se faisant suivant les méthodes précédemment décrites, nous nous bornerons à dire quelques mots de la teinture.

Parmi les couleurs naturelles on utilise surtout le campêche. Les bûches sont déchiquetées et les copeaux mis en tas et arrosés avec de l'urine sont abandonnés quatre jours au contact de l'air de façon à provoquer une oxydation que l'on rend plus complète en brassant la masse. On procède ensuite à l'épuisement dans des autoclaves en cuivre de 50 hectolitres, en présence de craie. Le liquide violet foncé et altérable représente le 1/20e du bois.

On emploie en outre le morin, le cachou, le quercitron, l'épine vinette, etc..., qui sont traités d'une façon analogue, sauf qu'ils ne sont pas soumis à la fermentation préalable. On mordance à l'urine ou aux sels de fer (campêche). La technique de la teinture a été exposée antérieurement. Pour teindre en rouge on emploie l'alizarine. On mordance avec du carbonate d'ammoniaque, on teint et on avive avec de l'acétate de chaux.

Digitized by Google

Société des hauts fourneaux et forges d'Allevard (Isère).

L'usine des forges et hauts fourneaux d'Allevard emprunte la puissance au Bréda, dans ce but on a établi une dérivation sur le torrent au moyen d'un barrage, à la suite duquel on a disposé deux chambres de dépôt à grilles et à vannes d'admission. Au sortir de ces chambres, l'eau s'engage dans un tunnel puis dans un tuyau qui la conduit jusqu'à l'usine. La hauteur utile de chute est de 30 m. et représente une puissance de 500 à 1.000 chevaux, suivant le débit de la saison.

La turbine qui reçoit l'eau et donne la force motrice est constituée par une roue à aubes à injection partielle, montée sur une sorte de volant de 8 m. de diamètre, et à moitié engagée dans un protecteur.

Le distributeur est situé à la partie inférieure et envoie l'eau sur une très petite fraction de la circonférence de la roue; la vitesse, de cette façon, n'est pas très considérable. La plupart des commandes sont hydrauliques. Le travail est effectué sans avoir à aucun moment recours à l'emploi de la vapeur.

Minerai.

On traite une sidérose manganésifère provenant des chantiers d'extraction Sainte-Madeleine et Saint-Henri, situés sur la commune de Saint-Pierre d'Allevard, et reliés à l'usine et à la voie ferrée par un chemin de fer électrique.

Cette sidérose, titrant 34 à 35 % de fer, était autrefois enrichie par calcination dans un four Hoffmann, de façon à donner un minerai à 45 % de fer. On a renoncé à ce traitement et le minerai est envoyé directement au haut fourneau.

Le coke métallurgique provient de Saint-Etienne et de la Grand'Combe et la castine de Culoz. Enfin l'usine consomme, pour les fours à réchauffer, de l'anthracite de la Mure.

Elaboration du métal.

Le haut fourneau à paroi mince (40 cm.) est entouré à la base d'une enveloppe d'eau, le vent étant donné par 4 tuyères alimentées par une soufflerie hydraulique. Les récupérateurs sont du type Whitwell, les briques étant disposées en alvéoles de nid d'abeilles, ce qui rend l'entretien facile. Les soupapes de commande sont à réfrigérant hydraulique.

La charge est effectuée à l'aide d'un wagon mû par un élévateur hydraulique constitué par deux chariots reliés par un câble sur poulie et roulant en sens inverse sur un plan incliné ; l'un des chariots porte une cuve que l'on remplira d'eau pour provoquer sa descente et, en même temps, la montée du 2e chariot portant le wagon de chargement. Ce haut fourneau produit 21 tonnes de fonte par 24 heures.

Fours Martin.

L'usine possède deux fours Martin. Le gazogène Siemens, à grille inclinée, a été remplacé par un gazogène à cuve et à air soufflé dans lequel on brûle des lignites du Midi et des houilles de Saint-Etienne et du Centre.

Les deux fours Martin alimentent alternativement une seule fosse de coulée, par l'intermédiaire d'une poche dont l'ouverture est commandée par une quenouille.

On charge 9 tonnes de fonte, 3 tonnes de riblons, puis 3 tonnes de minerai, par portion de 1.250 kgs à la fois. Une grue hydraulique est utilisée pour le transport des lingots qui pèsent de 500 à 600 kgs. On fait aussi une quantité de plus en plus importante d'acier fin au four électrique d'un système particulier à la société.

Travail du métal.

Trois grands laminoirs sont mis directement en mouvement par la turbine; ils sont utilisés pour la préparation des lames de ressorts.

Cinq petits laminoirs fournissent des lames pour d'autres usages.

Le pilon est mû par une batterie de compression Escher Wyss qui a servi autrefois pour le percement du Saint-Gothard.

Pour forger les petites pièces, on emploie un *martinet*, appareil constitué par un levier dont une extrémité porte une massue tandis que l'autre est animée d'un mouvement de va-et-vient à l'aide d'une roue à cames.

L'usine d'Allevard fabrique principalement des ressorts, des aimants et des outils (hachettes, mèches octogonales, lames de couteau, etc.).

Digitized by Google

Fabrication des ressorts.

Les barres d'acier forgé sont laminées à l'épaisseur voulue, puis coupées et percées d'un trou au centre.

Portée au rouge vif, chaque barre est appliquée, par passage entre des rouleaux, contre une matrice qui donne la forme convenable.

La pièce obtenue est trempée et peut servir de matrice pour la suivante, qui est plus petite, et ainsi de suite.

Chaque élément d'un ressort porte un filet en relief sur une face et une rainure sur l'autre face, ce qui permet de les empiler plus aisément et d'éviter les déplacements lors de l'usage.

La pile étant formée, on en relie les éléments dont le nombre est variable, par des rivets et on frette le ressort constitué par cet assemblage.

Les ressorts pour voitures de chemins de fer, pesant 275 kgs, sont essayés à 15 tonnes (ils en portent cinq au maximum).

Les forges d'Allevard font tous les ressorts de la Cie P.-L.-M. et en fournissent également aux autres compagnies.

Société générale et unique des Ciments de la porte de France

A Grenoble (Isère).

A la suite de la découverte du filon de la Porte de France, en 1842, Grenoble devint rapidement un centre important de production de ciment naturel.

En 1870, les trois établissements Dumolard et Viallet, Carrière et Cie, Dupuy de Bordes et Cie, exploitant les chantiers du Mont Jalla, des Combes et des Seyssins, se réunirent sous la raison sociale « Société générale et unique des ciments de la Porte de France ».

Cette société possède en outre des usines de moindre importance, dispersées dans la région, et un laboratoire d'essais installé à Grenoble, près du siège social.

Extraction.

La qualité exceptionnelle du filon exploité est la principale cause de la prospérité de l'entreprise. En effet, la régularité de la composition attestée par de nombreuses analyses, la netteté de la séparation qui exclut les matières étrangères et la facilité de l'abattage sont autant de gages de succès.

Le filon, d'une épaisseur à peu près uniforme de 4 m., est incliné à 15° sur la verticale et intercalé dans un calcaire de nature très différente.

La pierre à ciment extraite est un calcaire marneux, bleu noir, tendre, rayable à l'ongle, à cassure conchoïdale, présentant un grain de pierre lithographique et une odeur bitumineuse.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

Nouveau manuel complet d'Electricité, par Georges Petit, ingénieur civil. 2 volumes in-18 ornés de 285 figures dans le texte. 8 fr. Encyclopédie-Roret, L. Mulo, Paris (1907).

Le nouveau Manuel complet d'Electricité, que nous présentons, est un ouvrage que nous avons spécialement édité sur la demande d'un grand nombre de lecteurs de l'Encyclopédie-Roret, et dont nous avons confié la rédaction à M. Georges Petit, ingénieur civil, qui s'est acquis une juste réputation dans la vulgarisation des sciences appliquées.

Suivant fidèlement le programme de nos Manuels, dont le but est de donner surtout des indications pratiques, l'auteur a fait de ce nouvel ouvrage un recueil destiné aux personnes désirant faire de la pratique.

Frappé des difficultés toujours très grandes que les débutants rencontraient dans l'étude des applications électriques, si nombreuses aujourd'hui, l'auteur ne tarda pas à reconnaître qu'elles provenaient principalement de ce que ces débutants, désireux d'arriver rapidement à la connaissance des applications ac-

Digitized by Google

tuelles, négligeaient trop souvent l'étude des préliminaires de l'électricité. Voulant éviter cet écueil à ses lecteurs, M. PETIT a consacré, dans le « tome premier », la « première partie » de son ouvrage à l'exposition et à l'application des phénomènes de l'électricité statique, de l'électricité dynamique, du magnétisme, de l'électromagnétisme et surtout de l'induction. Toute cette partie est donnée en langage ordinaire ; comme le reconnaît l'auteur lui-même, les expressions dont il se sert n'ont rien de scientifique, mais, prises dans le langage courant, elles font mieux comprendre aux personnes non versées dans les sciences physiques ou mathématiques, l'interprétation que l'on doit donner aux phénomènes de l'électricité, en faisant déjà prévoir l'utilisation pratique qu'on en peut retirer.

C'est seulement après s'être muni de ces premières connaissances indispensables que l'auteur commence à employer les termes spéciaux, usités en science électrique, et à indiquer les unités principales tant électriques que magnétiques.

La « seconde partie », traitant du courant continu et des différents producteurs d'énergie électrique, est encore examinée surtout au point de vue de la pratique, mais, pour permettre au lecteur de saisir tous les sujets développés et de le mettre à même d'augmenter son savoir en ayant recours aux ouvrages d'un ordre scientifique plus élevé, l'auteur s'est attaché à ramener chacun des points étudiés à la mise en pratique des phénomènes examinés dans la première partie de l'ouvrage.

Dans la « troisième » et la « quatrième partie » (« tome second »), qui traitent de la distribution de l'énergie électrique et de son utilisation, nous sommes en pleine application et les renseignements pratiques y abondent.

La « cinquième partie », consacrée aux piles et accumulateurs, voit reparaître quelques notions de principes scientifiques, mais rendues suffisamment élémentaires pour être à la portée de tout le monde. Elles sont d'ailleurs indispensables pour suivre l'application pratique des piles et des accumulateurs donnée dans ses détails les plus complets.

La traction électrique, si répandue partout aujourd'hui, fait l'objet spécial de la « sixième partie », où sont examinés tous les systèmes de traction électrique usités.

Avec la « septième partie » vient l'étude et l'application des courants alternatifs, étude qui a souvent effrayé maints débutants, mais qui est ici considérablement facilitée en la ramenant logiquement à celle du courant continu.

Le transport de l'énergie à grande distance est une question trop à l'ordre du jour pour qu'elle n'ait pas fait l'objet d'une étude spéciale qui forme la « huitième partie ».

Enfin, la « neuvième partie » est consacrée aux application diverses de l'électricité, telles que : Télégraphie, Télégraphie sans fils ; Téléphonie ; Chauffage électrique ; Electrochimie, etc. Ces différents sujets, tous assez vastes pour former plusieurs volumes, sont examinés dans leurs grands principes, ce qui met le lecteur à même d'aborder les traités spéciaux à chacun d'eux ou de suivre les progrès réalisés tous les jours dans chacune de ces branches importantes de l'électricité. — (Préface de l'Editeur.)

Allgemeine und physiologische Chemie der Fette, par F. ULZER et J. KLIMONT. Un vol. in-8 de 317 p. avec 9 fig. Prix : 8 marks. Berlin, lib. SPRINGER (1906).

Alors que tous les ouvrages spéciaux écrits sur les graisses n'ont en vue ou que la partie analytique ou que la technologie, les auteurs ont tenu à ne point séparer ces deux ordres de question et à réunir en un premier volume les progrès réalisés dans la chimie des corps gras.

Les auteurs passent d'abord en revue les corps qui contiennent des corps gras : cires animales et graisses animales ; tissus graisseux ; muscles ; os et cartilages ; nerfs ; sang ; lymphe et chyle ; peau et secrétions ; lait ; formation et localisation de la graisse dans les cellules des tissus, résorption de la graisse ; consommation de cette graisse et son importance comme aliment ; synthèse biochimique des corps gras ; production et consommation des corps gras dans les végétaux. Ceci posé, ils entrent directement dans le domaine chimique et étudient les acides gras : saturés et monobasiques. saturés et bibasiques, non saturés et monobasiques, non saturés du type $C^nH^{2n-1}COOH$, aliphatiques non saturés des types $C^nH^{2n-3}COOH$, $C^nH^{2n-5}COOH$ et $C^nH^{2n-7}COOH$, cycliques non saturés, les oxyacides saturés et non saturés. Après les acides viennent les sels des acides gras et leur hydrolyse, l'état moléculaire des sels d'acides gras en dissolution et la loi de cristallisation des sels sodiques des acides gras. D'autres chapitres sont consacrés aux alcools aliphatiques et aux alcools de la série benzénique, aux glycérides et aux éléments des cires. Après cette longue étude des éléments des corps gras les auteurs exa-

Digitized by Google

minent successivement : les propriétés et la production des graisses et des cires, le mécanisme du rancissement des cires et celui de l'hydrolyse des corps gras. L'ouvrage se termine par des tableaux donnant les constantes physiques et chimiques de quelques espèces de graisses et de cires.

Ce volume sera complété par un autre ouvrage des mêmes auteurs sur l'analyse des graisses et cires. Le soin avec lequel a été rédigé le premier volume fait bien augurer du second.

Dr A. G.

Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma, usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie, par MM. Dr. M. DENNSTEDT, directeur du laboratoire municipal à Hambourg, et Dr. F. VOIGTLÆNDER, assistant au laboratoire municipal à Hambourg. Un vol. in-8 de 248 p. avec 97 fig. Brunswick, lib. VIEWEG & SOHN (1906).

La recherche des falsifications en matière d'écriture présente un grand intérêt. Les auteurs examinent d'abord si l'écriture toute entière est de la même encre, d'abord en mettant à profit la photographie ordinaire ou microscopique, ensuite en examinant comment se comporte l'encre vis-à-vis de quelques réactifs. L'écriture au crayon n'est pas laissée de côté à ce sujet. A cette première étude succède un autre examen pour voir si sur une pièce manuscrite on n'a pas fait disparaître certains chiffres ou lettres pour leur en substituer d'autres, quels étaient les caractères éliminés et comment on peut faire réapparaître les caractères supprimés. A la suite de ces problèmes s'en posent également d'autres : a-t-on écrit deux parties de la pièce suspecte à la même époque ou bien une partie de l'écriture a-t-elle été rajoutée plus tard ? de ces deux écritures quelle est la plus ancienne ? Y a-t-il des surcharges et des grattages ? A-t-on employé des encres sympathiques ? etc. Comme on le voit par ce rapide énoncé du contenu des chapitres il y a des documents extrêmement intéressants dans cet ouvrage pour tous ceux qui peuvent avoir intérêt à s'assurer de falsifications en écriture.

A la suite de cette première partie, la plus importante du volume, les auteurs ont écrit deux autres chapitres. Le premier a trait au sang et aux gouttes de sang et aux moyens de les déceler et de distinguer les différentes espèces de sang. Le second s'occupe de la recherche du sperme et des taches qui en renferment principalement au point de vue légal.

Ce livre, un peu spécial, a tous les droits à être bien accueilli car il est original et bien présenté.

Dr A. G.

Le blanchissage et l'apprêt du linge, par Louis VÉREFEL. Un vol. de 180 p. avec 73 fig. Prix : 3 fr. Paris, Bureaux de la Revue des matières colorantes (1906).

Comme tout ce qui est ancien, bien souvent, le blanchissage et l'apprêt sont restés soumis à l'empirisme et il est peu d'ouvrages qui en font un examen logique. Le présent volume offre un vif intérêt par les renseignements qu'il renferme et l'examen méthodique qu'il fait de la question. On trouvera dans la première partie des considérations préliminaires sur la nature des objets à blanchir, la théorie du blanchissage et une étude des produits chimiques employés dans le blanchissage. L'auteur examine ensuite le blanchissage à deux points de vue : chez les particuliers et dans l'industrie. Il traite les diverses opérations que l'on peut effectuer à la maison ainsi que les appareils divers d'usage domestique. Le blanchissage industriel est traité avec grands détails et vient terminer la première partie. La deuxième partie de l'ouvrage est consacrée aux apprêts.

M. VÉREFEL après avoir montré combien l'on s'est attardé dans les vieilles méthodes, dans le coulage de la lessive, expose rationnellement la manière de faire le blanchissage d'une manière en rapport avec nos connaissances. Il montre ce que les procédés actuels peuvent s'ils sont conduits avec soin. Le reproche que l'on fait d'abîmer le linge aux méthodes modernes ne tient pas à ces méthodes, mais bien à la manière dont on les emploie. On trouvera dans ce petit livre bien des procédés que l'on chercherait vainement ailleurs.

Dr A. G.

Uber Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe, par Theodor IMMENKŒTTER, ingénieur. Un vol. in-8 de 96 p. avec 23 fig. Prix : 3 marks. Munich, librairie R. OLDENBOURG.

L'utilisation rationnelle et méthodique des différents combustibles employés dans l'industrie n'est seulement possible que si l'on connaît exactement leur pouvoir calorifique. Cette détermination du pouvoir calorifique est donc d'une grande importance. L'auteur a pensé qu'il serait intéressant de réunir les diverses méthodes ainsi que les appareils utilisés jusqu'à ce jour en un volume où la question serait exposée méthodiquement.

Digitized by Google

Comme les combustibles gazeux et liquides ont pris une importance toute spéciale l'auteur a insisté spécialement sur les méthodes qui leur sont applicables.

Dans le premier chapitre on trouvera décrits les principes des méthodes et les considérations théoriques qui les ont fait adopter. Le deuxième chapitre est consacré à la description du calorimètre pour combustion continue et le quatrième à celle de son utilisation pour l'étude des gaz chauds. Le quatrième et dernier chapitre traite de l'emploi de ce calorimètre avec les combustibles liquides. Le livre renferme des données d'expériences intéressantes qui viennent compléter heureusement les données de la théorie.

Dr A. G.

Traité de la gravure sur rouleaux, par Eugène BERTHOUD. Un vol. in-8 de 230 p. avec 230 fig. Prix : 15 fr. Paris, lib. Ch. BÉRANGER (1906).

Les tissus sont imprimés au cylindre. Le présent ouvrage a pour but de nous apprendre la technique suivie pour la gravure de ces rouleaux. Dans l'introduction l'auteur explique le procédé suivi pour l'impression dans ses grandes lignes, puis décrit les différentes sortes de cylindres utilisés (cuivre, bronze, cuivré galvanoplastique, zinc).

La première partie du livre intitulée : apprentissage de l'élève graveur a pour but de faire connaître le matériel utilisé pour la confection des rouleaux, depuis les outils du graveur jusqu'aux divers procédés suivis pour la gravure. La deuxième partie traite les diverses sortes de gravure (au poinçon, à la molette, etc.). La troisième partie passe en revue les procédés divers suivis pour la confection des rouleaux et la quatrième et dernière partie décrit les machines et appareils accessoires auxquels on a recours dans la fabrication.

L'ouvrage est clair et bien divisé. Il a été couronné par la Société industrielle de Mulhouse.

Dr A. G.

Manuel pratique d'Electricité médicale. — Electrologie et Instrumentation. — Rayons X et Courants de haute fréquence, par G. GEIGER, Docteur en médecine de la Faculté de Paris. 1 vol. in-8° broché, illustré de 67 figures. 3 fr. Lib. H. DESFORGES, Paris (1906).

Après avoir rappelé les notions élémentaires nécessaires à la compréhension des phénomènes électriques et avoir consacré une place importante à la charge des accumulateurs, ces transformateurs d'énergie à action différée, si utiles dans certains cas, l'auteur passe en revue l'outillage nécessaire pour les installations les plus diverses : cautère, endoscopie, courants continus et sinusoïdaux, rayons X, haute fréquence, etc.

On envisage successivement le cas où le médecin a à sa disposition le courant d'un circuit d'éclairage alternatif ou continu, ou si, loin de tout centre et réduit à ses propres ressources, il doit demander aux piles ou aux groupes électrogènes (dynamo et moteur) le courant électrique dont il a besoin. — X.

Beitrag zur Kenntnis der Veränderlichkeit der Nederlaendischen Butterkonstanten, par le Dr E. C. H. A. M. BEMELMANS. Un vol. grand in-8 de 82 p. Prix : 3 fr. 50. Breda, lib. Van TURNHOUT & C°.

Le beurre peut être modifié dans ses propriétés par altération provenant du mauvais régime de santé ou de nutrition des bêtes, par une mauvaise fabrication ou par des falsifications. La présente étude a pour but d'indiquer quelles variations dans ses constantes peut subir le beurre dans les Pays-Bas. Elle envisage d'abord l'influence de la lactation, puis celles des conditions extérieures de la vie et du fourrage. Dans une seconde partie l'auteur décrit les expériences qu'il a exécutées, la manière dont il les a conduites et leurs résultats. La comparaison et les conclusions des résultats forment la troisième partie. Enfin, dans un dernier chapitre, l'auteur discute les fraudes.

Die Entwicklung der Spektrochemie, par Julius Wilhelm BRUHL. Un vol. petit in-8 de 40 p. Prix : 1 mark. Berlin. Librairie SPRINGER.

Cette plaquette est la reproduction d'une conférence faite par l'auteur à la « Royale Institution ». L'auteur cite d'abord les résultats des recherches de NEWTON, BIOT et ARAGO, DULONG, GLADSTONE sur la réfraction. Il passe ensuite à la notion de la réfraction moléculaire déduite des recherches de GLADSTONE et DALE, de LANDOLT et en fait ressortir l'importance. L'auteur entre alors plus au cœur du sujet et cherche à montrer les relations possibles entre la structure et la réfraction de la molécule organique. On trouvera dans cette conférence un exposé très intéressant de cette question, traitée par un savant dont nos lecteurs connaissent la compétence.

Dr A. G.

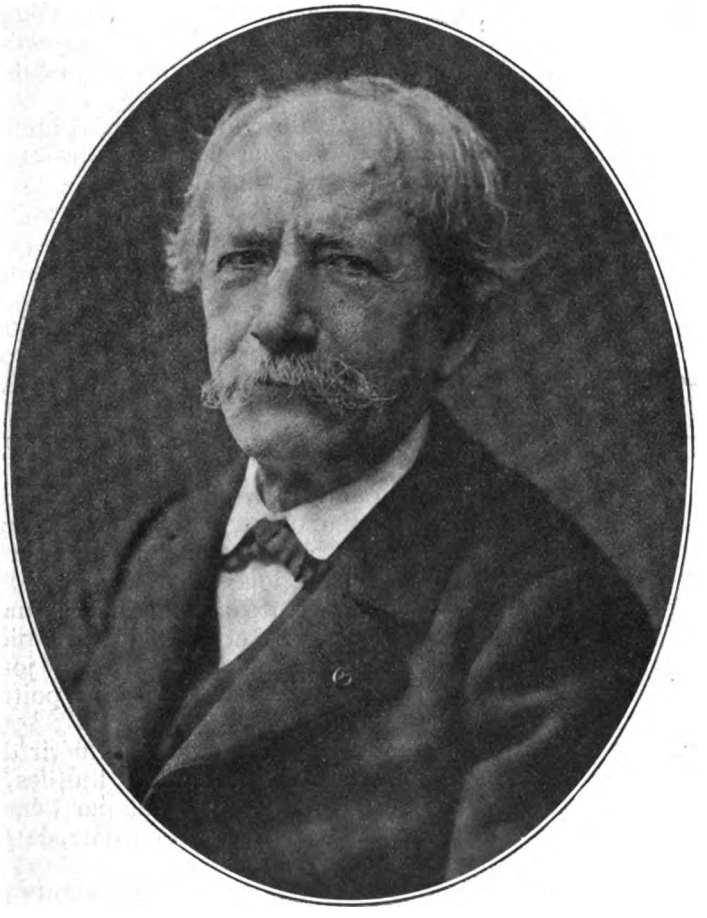
Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

MORT DE M. BERTHELOT
ET DE MME BERTHELOT

La science française, le monde scientifique tout entier, peut-on dire, viennent de faire une perte irréparable : M. Marcellin BERTHELOT est mort subitement dans la soirée du lundi 18 mars dans des circonstances particulièrement dramatiques.



MARCELLIN BERTHELOT 1827-1907

Mme BERTHELOT, souffrante assez gravement depuis quelques jours et alitée, fut emportée vers six heures par une crise soudaine et on vint annoncer la fatale nouvelle à son mari qui travaillait dans une pièce voisine. L'illustre savant, qu'une inaltérable affection liait à sa femme, tomba à la renverse. On s'empressa autour de lui ; tous les soins furent inutiles : il était mort.

L'après-midi même, il avait assisté à la séance de l'Académie des sciences dont il était secrétaire perpétuel pour les sciences physiques, fidèle jusqu'au bout

Digitized by Google

à son devoir. Il revint ensuite au chevet de sa femme où déjà se trouvaient ses fils. A ceux-ci, d'ailleurs, il avait dit récemment :

« Si votre mère s'en va, je ne saurai lui survivre ! »

Prédiction réalisée ! L'illustre savant eut une admirable vie ; il a trouvé l'admirable mort dont il était digne.

Madame Berthelot

Mme Berthelot, fille de l'industriel constructeur bien connu Bréguet, était âgée d'environ soixante-douze ans. Depuis plusieurs années déjà, elle souffrait d'une grave affection cardiaque qui laissait peu d'espoir. A diverses reprises, au cours de cet automne et de cet hiver, son état avait été des plus alarmants et il y a deux mois environ sa fin paraissait imminente d'un moment à l'autre.

Ainsi qu'il arrive fréquemment dans ces sortes d'affections, l'état de la malade s'était amélioré lentement au point de lui permettre ces temps derniers de se lever et de regarder des fenêtres de son appartement le va-et-vient des passants dans la cour de l'Institut.

Depuis quelques jours cependant la maladie avait redoublé d'intensité et la dyspnée s'était de plus en plus accentuée, au point que les médecins et son entourage concevaient de nouveau les plus grandes craintes.

L'après-midi fut particulièrement pénible, et vers cinq heures, la malade entra en agonie et rendit le dernier soupir entourée de sa famille.

Comment mourut M. Berthelot

M. Berthelot avait fait vers deux heures une courte apparition dans le bureau des secrétaires perpétuels de l'Académie des sciences. Le personnel de l'Institut le vit, ainsi qu'à son ordinaire, traverser de son pas menu et pressé la cour et se rendre dans le bâtiment des séances.

Toutefois il n'assista pas à la séance entière de l'Académie des sciences et se retira bientôt en disant à quelques collègues que l'état de sa femme l'inquiétait. C'est M. Darboux qui dépouilla la correspondance à sa place. Nul ne s'étonna de ce départ, car l'état précaire de santé de Mme Berthelot était connu de tous

Le secrétaire perpétuel remonta dans son appartement à l'Institut pour reprendre sa place au chevet de sa femme, qui s'éteignit doucement.

Lorsque tout fut fini et pendant que l'on procédait à la toilette funéraire, M. Berthelot, profondément affligé, quitta la chambre et alla dans une pièce voisine s'étendre sur le canapé où il avait l'habitude de prendre, dans la journée, quelque repos. On l'entendait dire en sortant et en portant la main à sa poitrine « Ah ! j'ai là un poids qui m'étouffe !... »

Peu de temps après, on pénétra dans cette pièce pour s'enquérir de lui : il râlait, étendu sur le canapé, et les soins qu'on lui prodigua furent inutiles. Il succomba presque aussitôt, à la suite d'un brusque arrêt du cœur causé par l'émotion, et ce fut en vain que les médecins de Mme Berthelot, rappelés en hâte, le professeur Lannelongue et le docteur Broca, tentèrent des révulsifs.

Le grand chimiste était mort et avait suivi à quelques instants près sa compagne dans l'éternité. Les yeux du grand savant, orgueil de notre pays et de notre siècle, étaient fermés pour toujours

LES OBSEQUES NATIONALES DE M. BERTHELOT

La cérémonie

Les obsèques nationales de M. et Mme Berthelot ont été célébrées au Panthéon. Elles ont eu la solennité que le gouvernement voulait, en hommage à l'illustre savant disparu. La partie extérieure de la cérémonie surtout et le défilé des troupes ont été parfaitement grandioses.

Au centre du Panthéon, les deux cercueils étaient posés au pied d'une pyramide majestueuse de velours violet frangé d'or, rehaussé de palmes et de couronnes d'or en relief. Ils étaient côte à côte et semblaient tout petits au bas de cette haute pyramide, dans cette nef immense. Ils avaient pour seul ornement une draperie de ve-

Digitized by Google

lours noir étoilé d'argent ; ils étaient tout pareils, mais un ruban rouge — le ruban de grand-croix de la Légion d'honneur — jetait sa couleur violente sur le cercueil de M. BERTHELOT.

Tout autour de la haute pyramide, des couronnes à profusion, la plupart fort belles. Huit lampadaires majestueux se dressent aux angles de la pyramide et des torches vertes jettent des lueurs falotes sur les couronnes et les cercueils.

Des draperies noires décorent la partie haute de l'édifice, et six monumentales tentures tricolores, au chiffre B, plaquées au mur, achèvent la décoration intérieure.

Quatre gardes municipaux en grande tenue, sabre nu, se tiennent près des cercueils et deux rangées de ces mêmes soldats font la haie le long du chemin central qui conduit de la façade principale au centre de la nef.

Devant le catafalque (c'est-à-dire au premier rang si l'on regarde le centre du Panthéon de la porte principale), des fauteuils drapés de noir sont disposés pour les membres de la famille. Derrière eux, les membres du Parlement. A droite, dans le bras de la croix, les Académies, le conseil de l'ordre de la Légion d'honneur, le Conseil d'Etat et les hauts fonctionnaires civils ; à gauche, également dans le bras de la croix, les membres du corps diplomatique, tous en brillant uniforme et les personnalités du monde militaire. En face (c'est-à-dire dans la partie du Panthéon qui prolonge, après la nef, la branche principale et forme le sommet de la croix), des fauteuils en bois doré et en velours rouge sont disposés pour le président de la République, les ministres et les bureaux des deux Chambres.

A dix heures moins un quart, le Panthéon est complètement rempli. Du dehors parviennent les accents de la *Marseillaise,* et le cortège officiel fait son entrée.

M. MOLLARD précède M. FALLIÈRES, qu'accompagnent tous les ministres, et le guide, par l'allée centrale et entre la double rangée des gardes municipaux, jusqu'au pied du catafalque. M. FALLIÈRES s'incline devant les cercueils, revient quelques pas en arrière pour serrer la main des fils BERTHELOT, debout à la place réservée aux membres de la famille et contournant la pyramide, il gagne son fauteuil.

Déjà M. Antonin DUBOST et M. Henri BRISSON occupent les deux sièges encadrant celui du président. Et dès que M. FALLIÈRES est à sa place, que les ministres se sont à leur tour rangés en arrière, la cérémonie commence.

Après la *Marseillaise*, et la symphonie en *ut mineur,* M. BRIAND quitte sa place et gagne une petite tribune drapée de noir et peu surélevée, à droite du catafalque et à hauteur des membres de l'Académie.

D'une voix grave et dont chaque accent portait, il lut le beau discours que voici :

DISCOURS DE M. BRIAND

Messieurs,

Le savant illustre, le grand Français que nous pleurons fut un de ces hommes prodigieux qui honorent tous les pays et tous les temps. Il considérait que nul citoyen ne doit se désintéresser des affaires de la cité, et c'est pourquoi sa vie fut si multiple, pourquoi son activité s'exerça dans les directions les plus diverses.

Peut-être aurait-il préféré donner tout son temps à son laboratoire et à ses études favorites ; mais quand l'intérêt public allait l'y chercher, quand il le sollicitait de mettre sa science au service de la défense nationale, de l'enseignement, de la politique générale, Marcellin BERTHELOT simplement faisait son devoir, et nous avons ainsi à célébrer aujourd'hui tout à la fois le savant, le philosophe, l'éducateur, le politique et... « l'honnête homme ».

BERTHELOT avait placé très haut son idéal de savant. Il avait fait de la science le but le plus élevé, le plus noble que l'on puisse offrir aux hommes, la raison de leur meilleure activité, et comme la sanctification de la vie. Selon lui, il n'y a pas seulement une science « positive », exerçant ses investigations dans le monde des faits matériels ; il y a aussi une science « idéale », qui sans le concours d'une volonté particulière, extérieure aux phénomènes naturels, éclaire de sa lumière le monde moral.

Sans doute, il n'est pas possible à notre époque, avec les faibles moyens que possède la science idéale, de formuler une conception d'ensemble de la nature. Mais BERTHELOT, comme tout homme qui pense, avait constaté dans l'esprit humain un besoin impérieux et invincible de pénétrer le secret des choses. « Heureux, disait le poète latin, qui peut connaître les causes ! » Marcellin BERTHELOT ne

Digitized by Google

considérait pas que ces recherches sur l'origine et sur la fin de la nature et de l'être humain fussent infécondes et vaines, ni qu'il fallût abandonner ce domaine aux religions et aux métaphysiques. Celles-ci procèdent par affirmations dogmatiques. Le savant chimiste procéda, dans cet ordre de recherches, avec la même rigueur scientifique que lorsqu'il étudiait les faits matériels. Il se servit de ceux qui sont actuellement à notre portée pour construire la science idéale, et lorsque dans sa recherche des fins et des origines de l'individu, de l'humanité et de l'univers, il cessa de pouvoir s'appuyer sur des faits scientifiquement constatés, alors il n'alla pas plus loin ; et sans prétendre que la science elle-même n'entrerait jamais dans ce domaine, il laissa à chacun la liberté du rêve. Son ami RENAN a du reste donné une formule admirable de l'attitude que voulut garder BERTHELOT vis-à-vis du sentiment religieux : « La vraie façon d'adorer Dieu, c'est de connaître et d'aimer ce qui est. »

Je viens de citer RENAN. On y est amené naturellement quand on parle de BERTHELOT. Tous les deux resteront unis aux yeux de la postérité comme ils le furent dans la vie. Quand les deux jeunes hommes se connurent, c'était aux environs de 1858, à cette époque d'effervescence généreuse où la France atteignant par le suffrage universel à la liberté politique, de vastes horizons s'ouvraient devant les esprits enthousiastes. RENAN et BERTHELOT nous apparaissent comme les deux prototypes de ces générations ardentes : l'un, esprit religieux qui se dégage de la domination des dogmes ; l'autre, esprit scientifique, chercheur laborieux, patient, obstiné à la découverte des vérités expérimentales.

De cette amitié illustre, de ce contact continuel de deux grands esprits est sortie cette doctrine que RENAN a exposée dans son « Avenir de la science » et par laquelle il prophétisait une humanité « qui s'élancerait d'un immense effort à la conquête de la vérité. »

Les temps annoncés par RENAN ne sont pas venus. Les savants sont encore des isolés, et même si nous formions tout un peuple de savants, rares seraient les Claude BERNARD, les PASTEUR et les BERTHELOT.

Avec Marcellin BERTHELOT la science devient véritablement créatrice. Il est un initiateur. Mais il aimait à retrouver dans le passé des précurseurs, auxquels il lui était agréable de se comparer. Les savants qui l'avaient immédiatement précédé lui paraissaient avoir eu de la science des vues partielles, insuffisantes. Pour BERTHELOT, le vrai savant n'a pas rempli sa tâche parce qu'il a « inséré sa modeste pierre dans le grand édifice ». Non ; il lui faut aussi avoir une conception d'ensemble d'après laquelle doivent être réglées toutes ses recherches et ses découvertes. Le savant doit être un généralisateur, non simplement un spécialiste. Problème difficile ! Tâche gigantesque, susceptible de décourager les plus audacieux, puisque pour être un savant, selon BERTHELOT, une connaissance encyclopédique des choses et des idées devient alors indispensable !

Les alchimistes du moyen âge avaient connu cette suprême ambition. Leur audace n'a pas admis de limites. Par la science, ils prétendaient se substituer au Créateur, organiser la matière, produire la vie. Si, de nos jours, les découvertes d'un BERTHELOT avaient été révélées à des masses obscures, encore plongées dans la superstition et imbues de la croyance au miracle, n'auraient-elles pas vu en lui un de ces alchimistes prometteurs de merveilles, créateurs de matière et de vie ? Lui, du moins, qui fut un savant consciencieux, n'attendant le résultat de ses recherches que de l'expérimentation patiente et méthodique, il a réellement créé, il a même créé de l'or ; non, comme le prétendaient les alchimistes, en faisant de l'or matériellement avec le concours de la magie, mais — il l'a expliqué lui-même — « par les transformations de la matière fondées sur la connaissance des forces mystérieuses ». Par la synthèse chimique, il a « reproduit les corps naturels et tiré chaque jour du néant des milliers de composés que la nature n'avait jamais connus ». Par elle, il a prouvé — ce qui avant lui était contesté — que les lois de la chimie organique et celles de la chimie minérale sont identiques. Il a écarté définitivement de la science l'hypothèse de la force vitale. Certes, il ne prétendit pas former dans son laboratoire, avec les seuls instruments dont il disposait, une feuille, un fruit, un muscle, un organe ; mais il fabriqua, avec les quatre éléments de toute matière organique, — carbone, hydrogène, oxygène, azote, — de nouvelles substances. C'est ainsi que sous l'action de l'arc électrique, BERTHELOT réalisa l'acétylène ; puis, par la voie méthodique des synthèses progressives, tous les carbures d'hydrogène.

En ouvrant ainsi à la science des perspectives nouvelles, en permettant à la chimie de créer des substances artificielles, analogues aux substances naturelles,

Digitized by Google

BERTHELOT découvrait à l'industrie un champ illimité et prenait place au premier rang des bienfaiteurs de l'humanité, parmi ceux qui ont le plus fait pour améliorer et embellir l'existence de leurs semblables.

Le rôle de l'azote, qui donne à la terre végétale une vie perpétuelle, sans cesse renouvelable, a été défini par lui avec une précision rigoureusement scientifique. Sa perspicacité avait vu grouiller dans le sol les infiniment petits qui permettent à la terre arable d'emprunter à l'atmosphère et de fixer l'azote indispensable à la composition chimique des plantes.

Comme conséquence de ses découvertes en thermochimie, ne lui devons-nous pas encore la création de la poudre sans fumée ? BERTHELOT pensait que le perfectionnement des explosifs est un des principaux agents de la marche de l'humanité vers la pacification générale, et qu'au surplus, à tout accroissement des connaissances correspond une élévation de la moralité générale.

En même temps que la science augmente incessamment, par ses applications industrielles, le bien-être matériel des individus, elle peut également assurer, en dehors de tout dogme, leur bien-être moral.

A Tréguier, devant la statue de RENAN, BERTHELOT s'écriait : « Espérons que l'humanité, affranchie de tout dogmatisme imposé, proclamera désormais comme son œuvre propre la morale du devoir et de la bonté, de la justice et de la solidarité, morale de l'avenir désormais séparée de tout symbole et de tout surnaturel. »

Ce sont ces belles et fortes idées qui ont inspiré BERTHELOT, alors que comme inspecteur général de l'instruction publique et comme ministre, il eut la charge délicate de donner une direction aux consciences républicaines. Les instincts sociaux, les sentiments et les devoirs sont inhérents à la constitution cérébrale et physiologique de l'homme. La morale est antérieure aux religions ; elle est en nous, et elle se développe, se clarifie, s'élève dans la société à mesure que monte le niveau des connaissances humaines. BERTHELOT considérait qu'une société peut vivre « sans religion officielle, sans appui surnaturel, sans préjugés ; en un mot, en tirant tous ses principes d'action de la seule autorité de la science et de la raison ».

Cette théorie sociale était complétée et embellie chez lui par le plus large esprit de tolérance. Pour un homme qui a consacré sa vie à la science, qui attend tout de la science, — le bonheur de ses semblables et l'avenir de l'humanité, — la persécution s'acharnant à imposer par la force ce qu'elle se sent impuissante à prouver ne peut être qu'un objet de réprobation et d'horreur. Aussi, dans une lettre adressée au congrès de la libre pensée qui se tint à Rome en 1904, Marcellin BERTHELOT donnait-il à ses amis ces sages et nobles conseils de tolérance : « Conservons toujours, leur disait-il, la sérénité bienveillante qui convient à notre » amour sincère de la justice et de la vérité. La voix de la science n'est ni une » voix de violents, ni une voix de doctrinaires absolus. Quels qu'aient été les cri- » mes de la théocratie, nous ne saurions méconnaître les bienfaits que la culture » chrétienne a répandus autrefois sur le monde. Elle a représenté une phase de la » civilisation, un stade, aujourd'hui dépassé, au cours de l'évolution progressive » de l'humanité. Il serait contraire à nos principes d'opprimer à notre tour nos » anciens oppresseurs, s'ils se bornent à demeurer fidèles à des opinions d'autre- » fois, sans prétendre les imposer. »

Messieurs,

Appelé par ma fonction au pénible et redoutable honneur de rendre hommage, au nom du gouvernement, à l'homme de génie dont la science universelle porte le deuil, j'arrive maintenant à l'instant le plus émouvant, le plus douloureux de ma tâche. En présence de ces enfants, en qui se prolongent les dons, les qualités et les vertus paternels, je veux rappeler que l'homme privé fut aussi grand que le savant, le philosophe, l'éducateur et le citoyen. Quelle simplicité charmante chez cet homme incomparable ! Quel air de douceur et de bonté se dégageait de toute sa personne ! Quel regard bienveillant ! Quelle conscience droite et pure dans cette belle vie dont le cours régulier se développa toujours selon les règles de la plus stricte justice, suivant les indications du sentiment moral le plus épuré !

Le prodigieux penseur qui avait eu l'ambition de concentrer dans son cerveau puissant les multiples rayons de la science universelle n'aurait pu être, sans déroger, un homme ordinaire dans les actes de l'existence journalière. En réalité, il s'était fait de ses devoirs dans la société et dans la famille une idée très rigoureuse. J'en appelle à tous ceux qui l'ont connu, à ses familiers et à ses disciples. Tous ont pu apprécier sa ponctualité dans le labeur professionnel et

Digitized by Google

l'inaltérable aménité de ses relations amicales. Quels adversaires à bout d'arguments ont pu insinuer que BERTHELOT avait un cœur sec ? Loin de dessécher les cœurs, la science y fait fleurir des sentiments d'une délicatesse et d'un charme infinis. La vie familiale de BERTHELOT, toute sa vie et sa mort même en sont une preuve éclatante. C'est à son foyer qu'il apparut surtout dans sa perfection humaine. Pour ses fils, il fut l'ami au grand cœur qui réconforte, qui conseille et qui guide. Mais comment rappeler ici, devant ces deux cercueils, les joies tranquilles et pures où deux êtres d'élite, cheminant côte à côte parmi les illusions de la vie, ont retrempé leur énergie et alimenté leur espoir, sans être envahi par une émotion qu'il m'est impossible de maîtriser !....

Mme BERTHELOT avait toutes les qualités rares qui permettent à une femme belle, gracieuse, douce, aimable et cultivée d'être associée aux préoccupations, aux rêves et aux travaux d'un homme de génie. Elle vécut avec BERTHELOT dans une communauté de sentiments et de pensées qui les groupa en un couple parfait où n'auraient tressailli qu'un même cœur et brillé qu'un seul esprit. En songeant au vide immense que va faire dans un foyer le départ de ces deux êtres, j'hésite à formuler ici, au nom du gouvernement, les condoléances habituelles à l'adresse de ceux qui, unis aux deux morts par les liens de la famille, profitaient de leur affection, de leur exemple, de leurs conseils et de la vertu communicative de leur seule présence. Quels mots pourraient exprimer ce que l'on ressent devant une telle affliction !...

Vous avez connu les détails pathétiques de cette mort. Elle a été d'une beauté noble et touchante. La compagne dévouée de sa vie s'en allant, BERTHELOT ne peut lui survivre et, pour la première fois, sa volonté renonce à commander aux forces de la nature qui se brisent en lui. Il consent à mourir. Au reste, le génial savant qui avait fait de la vie l'objet de son étude perpétuelle avait toujours envisagé la mort avec sérénité. Elle n'existait guère pour lui, sinon comme un repos éternel.

Permettez-moi, messieurs, de jeter sur la dépouille corporelle de Marcellin BERTHELOT le voile de gloire qui déjà le transfigure...

Aussitôt, l'orchestre exécute l'*allegretto* de la symphonie en *la*, suivi de la *Marche héroïque*, de SAINT-SAENS.

L'exécution de ces admirables morceaux termine la première partie de la cérémonie.

LE DÉFILÉ DES TROUPES

Les gardes républicains qui forment la haie le long du passage central rendent les honneurs, et les deux cercueils sont portés sous le catafalque monumental qui s'élève sur le péristyle, devant la grande porte du Panthéon.

Les membres de la famille, les amis personnels des défunts quittent ensuite leurs places et sont conduits par les maîtres de cérémonie sur le péristyle, à la droite du catafalque. Mme et Melle FALLIÈRES, guidées par un fonctionnaire du protocole, prennent place sous la colonnade. Le cortège officiel se forme ensuite. Précédé des huissiers, le président de la République, accompagné des présidents du Sénat et de la Chambre des députés, suivi des ministres, des membres du corps diplomatique, des membres des bureaux des deux Chambres, est conduit à la gauche du catafalque. Les autres invités, sénateurs, députés, juges, membres des grands corps constitués de l'Etat, se groupent derrière les ministres, sur les côtés du péristyle et sur les degrés. Tambours et clairons battent et sonnent aux champs.

Les délégations d'étudiants, avec les drapeaux, sont au-dessous du catafalque, à la gauche de la statue du *Penseur* de RODIN, voilée d'un long crêpe.

Le gouverneur militaire de Paris, à la tête de son nombreux état-major, est au milieu de la place, en face du monument.

Il salue de l'épée le chef de l'Etat, les cercueils, puis il va se placer devant l'Ecole de droit et ordonne le défilé.

Le spectacle, en ce moment, est empreint de réelle grandeur. Autour du haut catafalque brillent les flammes des torchères, se pressent les personnages officiels, les étincelants uniformes des attachés militaires étrangers, des officiers, les robes des juges ; et devant le monument, sur la vaste place pleine de soleil, entre la grille et la rue Soufflot, où brillent les cuirasses des cavaliers des escortes et, dont les trottoirs sont noirs de foule, les régiments défilent au son des musiques qui jouent le *Chant du départ*, les *Girondins* et des pas redoublés. Les officiers saluent de l'épée,

Digitized by Google

les drapeaux s'inclinent. Le président de la République, les présidents des Chambres, les ministres, tout le monde est tête nue.

Le défilé ne se termine qu'à midi moins un quart.

Le président de la République va s'incliner devant la famille de BERTHELOT et serre la main de ses fils. Les personnages officiels défilent à leur tour devant la famille.

Le public a été admis à défiler devant les cercueils de M. et de Mme BERTHELOT l'après-midi, de deux à cinq heures.

Les cercueils étaient placés sous le catafalque monumental élevé au centre du monument, sous la coupole.

Le public pénétrait dans le monument par une des portes latérales de la façade principale et ressortait par l'autre.

A six heures, en présence des seuls membres de la famille, les deux cercueils ont été descendus dans les caveaux. Ils ont été placés provisoirement dans un caveau de la partie droite du monument, à la suite de celui où repose VICTOR HUGO.

NOTICE BIOGRAPHIQUE

Pierre-Eugène-Marcellin BERTHELOT est né à Paris le 25 octobre 1827, dans une maison située place de l'Hôtel de Ville au coin de l'ancienne place de Grève et de la rue du Mouton .Il est donc mort dans sa quatre-vingtième année.

Fils d'un médecin de Neuilly, il fit ses études au Lycée Henri IV, et montra dès son jeune âge une aptitude remarquable pour les études les plus variées: littéraires, scientifiques, historiques et philosophiques. Il obtint à dix-neuf ans le prix d'honneur de philosophie au concours général de 1846, puis se consacra exclusivement à l'étude des sciences, qu'il poursuivit sans passer par aucune école, en prenant ses divers grades jusqu'à celui de docteur ès sciences qu'il obtint à vingt-sept ans, au mois d'avril 1854.

Trois ans auparavant, au mois de janvier 1851, il avait été nommé préparateur du cours de chimie que professait alors BALARD, au Collège de France. Pendant neuf ans, c'est-à-dire jusqu'au 2 décembre 1859, il exerça ces modestes fonctions de préparateur, puis passa professeur de Chimie organique à l'Ecole supérieure de pharmacie sur la simple présentation d'une thèse ayant pour titre: *Les sucres analogues au sucre de canne;* il avait trente-deux ans à peine. Deux ans plus tard, en 1861, l'Académie des Sciences lui décernait le prix JECKER, pour ses recherches sur la reproduction des composés organiques par synthèse, et en 1865, le 8 août, il fut nommé titulaire de la chaire de Chimie organique au Collège de France, fondée à son intention. En effet, dès 1863, les principaux professeurs de cet établissement et plusieurs chimistes de l'Académie des Sciences, sur l'initiative bienveillante de M. BALARD qui proposait lui-même de dédoubler sa chaire, avaient demandé au gouvernement la création d'une chaire de Chimie organique au Collège de France, afin de permettre à M. BERTHELOT d'y développer ses idées. M. DURUY, alors ministre de l'Instruction publique, accueillit cette demande et, comme nous le disions plus haut, la chaire fut créée le 8 août 1865, aussitôt que le Parlement en eut voté les fonds. C'est cette chaire que M. BERTHELOT occupa sans interruption pendant quarante-deux ans, et c'est dans son laboratoire du Collège de France qu'il a fait, et exposé, ses découvertes sur la synthèse organique, puis sur la mécanique chimique, la thermochimie et les matières explosives.

M. BERTHELOT fut élu membre de l'Académie de médecine, à l'âge de trente-cinq ans, en 1863, dans la section de physique et de chimie, dont il était hier le doyen, et le 3 mars 1873, membre de l'Académie des Sciences, dans la section de physique. En 1889, PASTEUR, au bout de 14 mois d'exercice, sentant sa santé chanceler, vint proposer à M. BERTHELOT de lui succéder dans sa situation de secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, s'engageant à soutenir sa candidature devant l'Académie. L'Académie ratifia cette proposition et M. BERTHELOT fut nommé secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, en 1889. Enfin, au mois de mai 1900, il fut nommé membre de l'Académie française, titulaire du fauteuil de Joseph BERTRAND.

M. BERTHELOT était membre d'un grand nombre d'autres Sociétés savantes; nous citerons parmi les Sociétés françaises: les Sociétés philomatique (1855), de

Digitized by Google

biologie (1855), chimique de Paris (1858) dont il fut nommé président d'honneur en 1900, de physique de Paris, d'agriculture de France (1885), et parmi les Académies et Compagnies étrangères : la Société royale de Londres, la Société de physique de Genève, la Société des naturalistes de Moscou, les Académies de Saint-Pétersbourg, Stockholm, Dublin, Copenhague, Munich, Turin, Amsterdam, Budapest, Boston, Philadelphie, Lisbonne, etc., etc. M. BERTHELOT était membre associé de l'Académie de Berlin, sans passer par le grade de membre correspondant, puis associé des Académies de Turin, Rome, etc.

Décoré de la Légion d'honneur à trente-quatre ans, le 13 août 1861, officier le 14 août 1867, commandeur le 11 janvier 1879, grand-officier le 30 avril 1886, M. BERTHELOT fut nommé grand'croix en 1896.

ŒUVRE SCIENTIFIQUE DE M. BERTHELOT

L'œuvre scientifique de M. BERTHELOT est immense. Il a exposé ses découvertes dans des mémoires dont le nombre s'élève à près de mille, publiés sans interruption depuis 1850 jusqu'à l'heure actuelle, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

Ces travaux peuvent se classer sous cinq titres :

1° Recherches de synthèse chimique.
2° Recherches de mécanique chimique et de thermochimie.
3° Recherches sur la théorie des matières explosives.
4° Recherches de botanique et de physiologie végétale.
5° Recherches touchant à l'histoire des sciences.

1° RECHERCHES DE SYNTHÈSE CHIMIQUE.

Ainsi que le dit justement M. BOURGOIN, dans l'étude que nous rappelons plus bas, la chimie organique avait suivi une marche essentiellement analytique pendant la première moitié du XIXe siècle. A part de rares exceptions qui ne se rattachent ni à un principe, ni à une méthode générale, comme la synthèse si intéressante de l'urée faite par WOEHLER, en 1828, la chimie organique s'efforçait d'isoler les principes immédiats contenus dans les êtres vivants, et elle les soumettait à une série de décompositions et de transformations, destinées à aboutir en définitive aux éléments et aux composés binaires, tels que l'eau et l'acide carbonique. Voici ce que disait à cet égard BERZÉLIUS, en 1848 : « Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique. Cette théorie est tellement cachée, que nous n'avons aucun espoir de la découvrir. » De même GERHARDT écrivait, en 1850, quatre ans avant le moment où M. BERTHELOT commençait ses synthèses : « Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante ; il détruit, opère par analyse ; la force vitale seule, opère par synthèse : elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. » La formation des composés organiques au sein des êtres vivants, était réputée dépendre « de l'action mystérieuse de la force vitale, action opposée, en lutte continuelle avec celles que nous sommes habitués à regarder comme la cause des phénomènes chimiques ordinaires ». Tel était l'état dans lequel M. BERTHELOT trouvait la Science au début de ses recherches. Il l'a complètement bouleversée par ses découvertes, en réalisant expérimentalement la combinaison des corps élémentaires, à l'aide seulement des forces physiques, à savoir la chaleur et l'électricité sous ses diverses formes : arc, effluve, décharges obscures. C'est ainsi qu'en partant de corps simples, tels que le carbone, l'hydrogène gazeux et l'eau, il a fabriqué de toutes pièces les carbures d'hydrogène (acétylène) et les alcools (alcool ordinaire, en 1854, dont un échantillon obtenu par synthèse figurait à l'Exposition en 1867). Ce sont ces corps qui permirent d'obtenir tous les autres.

M. BERTHELOT a réalisé cette formation par des méthodes générales, applicables non seulement à la production des composés naturels, mais à celle d'un nombre infini de composés artificiels, engendrés en vertu des mêmes lois et dont l'existence a démontré toute la fécondité des nouveaux principes.

La plus intéressante, parmi ces synthèses, et celle qui après cinquante ans retrouve toute son actualité, est certainement celle de l'acétylène, carbure obtenu par union directe, — et atome par atome, du carbone et de l'hydrogène dans l'œuf électri-

Digitized by Google

que, sous l'influence de l'arc voltaïque. Cette expérience, que l'on exécute aujourd'hui dans tous les cours de chimie organique, permet d'obtenir de petites quantités d'acétylène au moyen desquelles M. BERTHELOT a formé ensuite par synthèse, d'une façon progressive et illimitée: l'éthylène, le benzène et les autres carbures d'hydrogène, les alcools, les acides organiques et les dérivés de la série organique et urique.

C'est ainsi que l'acétylène par réduction, a donné naissance à l'éthylène, le gaz oléfiant, qui à son tour, a donné naissance au méthane, l'hydrocarbure saturé le plus simple, le générateur des alcools et des acides de toute la série grasse.

Par la combinaison réciproque des carbures d'hydrogène, combinaison exécutée en faisant passer le mélange de leurs vapeurs dans un tube chauffé au rouge sombre M. BERTHELOT a passé ensuite de la série grasse à la série aromatique, réalisant la synthèse du benzène; puis, par combinaison du benzène avec l'acétylène, il a obtenu le styrolène, le naphtalène, l'acénaphtène, et enfin l'anthracène et fluorène, corps qu'il a retrouvés sans exception dans le goudron de houille. Ces corps sont la source des couleurs d'aniline et d'alizarine, de l'indigo, des parfums synthétiques, des antipyrétiques artificiels, de nos révélateurs photographiques actuels, des édulcorants modernes, tels que la saccharine, etc., etc.

Dans un autre ordre d'idées, l'acétylène donnait à M. BERTHELOT, par oxydation, des acides tels que les acides acétique, oxalique, glycolique, etc., tandis que la combinaison de l'acétylène avec l'azote, sous l'influence de l'effluve, engendrait l'acide prussique ou cyanhydrique, base de toute la série cyanique et urique.

Une autre synthèse non moins remarquable, elle aussi, est certainement celle que M. BERTHELOT publiait en 1858, et qui permet d'obtenir ces mêmes hydrocarbures en partant non plus des corps simples, tels que le carbone et l'hydrogène, mais de leurs oxydes, tels que l'eau et l'acide carbonique. C'est ainsi que l'acide formique peut être obtenu au moyen de l'oxyde de carbone, tandis que la distillation sèche des formiates, engendre le méthane et les carbures éthyléniques. Nous remarquerons en passant, que l'eau et l'acide carbonique sont dans l'air atmosphérique et que ce sont précisément les générateurs de matières organiques de nos tissus. Ce fait saillant prouve une fois de plus le cycle continu de l'évolution de la matière, mis en lumière pour la première fois par LAVOISIER.

Les carbures d'hydrogène une fois constitués, M. BERTHELOT a montré comment on les transforme en alcool. Nos lecteurs se souviennent encore de l'article publié ici même [1] par l'illustre chimiste, sur la synthèse de l'alcool éthylique, qu'il réalisa en 1854, et celle de l'alcool méthylique qu'il fit en 1855. Les carbures et les alcools une fois obtenus, M. BERTHELOT les combine à l'oxygène, aux éléments de l'eau, à l'azote, sous forme d'ammoniaque, aux acides minéraux et organiques, et passe de cette façon à la multitude des dérivés de la chimie organique et cela, ainsi que le fait remarquer justement M. BOURGOIN, par des méthodes dont quelques-unes étaient déjà connues; les autres se sont développées depuis, et continuent chaque jour à se multiplier par les efforts concordants des chimistes du monde entier.

C'est aussi à l'occasion de l'étude de l'action réciproque des corps les uns sur les autres que M. BERTHELOT a exécuté de 1856 à 1862 — avec la collaboration de PEAN DE SAINT-GILLES — ses classiques recherches sur l'affinité et la formation des éthers. On sait quelle place prépondérante a pris à l'heure actuelle, grâce aux travaux d'OSTWALD, van't HOFF et ARRHENIUS, l'étude de la vitesse des réactions et des lois des équilibres chimiques. Dans cette voie aussi, M. BERTHELOT a signalé dès le début, les problèmes fondamentaux et il a été un promoteur, préludant aux travaux de mécanique chimique, qui sont aujourd'hui à la base de notre science.

Rappelons encore la synthèse des corps gras naturels, exécutée en 1854, c'est-à-dire la synthèse d'une classe entière de composés, qui jouent un rôle essentiel dans l'organisme des êtres vivants. M. BERTHELOT a découvert en même temps, la fonction des alcools polyatomiques: glycérine, mannite, glucose et autres principes sucrés. La synthèse des corps gras et celle des combinaisons des sucres ont été effectuées par des méthodes directes et alors toutes nouvelles, par le seul contact des composants et en faisant intervenir le concours du temps. Ces études sont celles sur les saccharoses; puis, la constitution des hydrates de carbone fondamentaux des

1. Voyez *R. G. C.*, **1899**, **1**, 225.

Digitized by Google

végétaux, a été rattachée à la théorie des alcools polyatomiques. Ces recherches que M. BERTHELOT a exposées devant la Société chimique de Paris, puis qui ont été réunies plus tard et publiées, sont devenues l'une des bases des belles expériences de M. Emile FISCHER sur la synthèse des sucres. Toute cette théorie fondée en 1855, et développée dans les années qui ont suivi, a établi entre les divers groupes de principes organiques, des liens compréhensifs, qui ont réellement constitué les cadres généraux de la chimie organique, jusque-là disséminée à la façon d'une histoire naturelle, dans l'étude de groupes divers, entre lesquels n'existaient aucuns liens autres que ceux de leur origine commune au sein des êtres organisés.

C'est la découverte de la synthèse des carbures d'hydrogène et des alcools, et la découverte des alcools polyatomiques qui fondèrent l'unité définitive de la science; préludant par là aux travaux accumulés des nouvelles générations de chimistes, qui ont réussi depuis lors à en décupler l'étendue.

2° RECHERCHES DE MÉCANIQUE CHIMIQUE ET DE THERMOCHIMIE.

Le second ordre de recherches de M. BERTHELOT, celles qui n'ont cessé de l'occuper depuis l'année 1865, c'est-à-dire depuis quarante-deux ans, concernent la mécanique chimique et la thermochimie.

Comme BERTHOLLET l'avait entrevu déjà, au commencement du XIXe siècle, reproduisant ainsi les idées des physiciens du XVIIe et du XVIIIe siècle et notamment celles de MACQUER, de LAPLACE et de ses contemporains, tous les phénomènes chimiques se ramènent au fond, aux mouvements et aux actions réciproques des dernières particules des corps, atomes ou molécules, et aux énergies mises en jeu dans ces actions. Or, ces énergies trouvent leur mesure dans la chaleur dégagée ou absorbée au moment des transformations, la chaleur elle-même étant équivalente au travail mécanique. Vers 1865, on commençait déjà à être bien pénétré de ces vérités, grâce aux travaux de JOULE, FABRE et SILBERMANN, CLAUSIUS, HELMHOLTZ, MAYER, HIRN, etc., etc., mais c'est à M. BERTHELOT que devait échoir le mérite de ramener les travaux des forces chimiques, à une même définition et à une même unité, communes à toutes les forces naturelles: la calorie et le kilogrammètre. De là est résultée une science nouvelle: la thermochimie, science plus abstraite et plus générale que la description individuelle des propriétés, autant que la préparation et les transformations des espèces chimiques, car elle se propose de rechercher *les causes originelles* de ces transformations et de découvrir les lois qui les régissent. M. BERTHELOT est l'un des fondateurs de cette science, car s'il a trouvé la voie déjà indiquée par les travaux des savants dont nous rappelions les noms il y a un instant, il l'a élargie d'une façon extraordinaire par le gigantesque et opiniâtre travail de quarante-deux années de sa vie. M. BERTHELOT en a renouvelé ou créé les méthodes, il a inventé de toutes pièces des appareils que tous nos lecteurs connaissent, tels que des calorimètres, des thermomètres, des chambres à réaction et enfin la bombe calorimétrique. Il a participé aussi à la création d'un matériel d'essais des poudres et salpêtres, décrit ici même [1] par son collègue de l'Académie, M. SARRAU, le regretté collaborateur de la *Revue*.

M. BERTHELOT ramène à trois grands principes fondamentaux les lois générales de la thermochimie:

1° Le principe des travaux moléculaires, d'après lequel la quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque, mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis dans cette réaction: ce principe fournit la mesure des affinités chimiques.

2° Le principe de l'équivalence calorifique des transformations, réduite à la connaissance de l'état initial et de l'état final, d'après lequel la chaleur dégagée dans une transformation chimique demeure constante, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires; par exemple:

$$CO + O = C + O^2.$$

3° Le grand principe du travail maximum, d'après lequel tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la produc-

1. Voyez *R. G. C.*, **1900, 2,** 11.

Digitized by Google

tion du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. Néanmoins, ce principe du travail maximum n'est applicable en toute rigueur, qu'à condition de rapporter les corps à l'état solide, en éliminant les chaleurs de vaporisation, de fusion et de dissolution. Dans ces conditions, les différences d'entropie entre le système initial et le système final, sont en général très petites et négligeables.

La prévision des phénomènes chimiques, prévision qui tendrait à supprimer les tâtonnements du travail de laboratoire, se trouve ramenée par ce principe, à la notion purement physique et mécanique du travail accompli par les actions moléculaires. Il suffit donc pour l'appliquer, de connaître la chaleur dégagée par les transformations et la stabilité propre de chaque composé. Elle est l'origine des longues études expérimentales et théoriques, résumées dans les deux volumes de M. BERTHELOT, intitulés *Lois et Données numériques*, parus en 1897.

M. BERTHELOT a démontré ces divers principes, par la discussion expérimentale des phénomènes généraux de la Chimie, ce qui a exigé de sa part la détermination de plusieurs milliers de données exactes et l'exécution d'un nombre presque infini d'expériences, faites sur la combinaison des éléments et sur l'action réciproque des corps simples ou composés.

Nous citerons parmi les travaux les plus importants du Maître : la détermination de la chaleur de formation des composés oxygénés, hydrogénés et carbonés de l'azote, détermination pour laquelle il a dû dépenser toutes les ressources de son esprit inventif ; l'étude générale de la formation des précipités ; celle de la chaleur de transformation des corps isomères, tant simples comme le soufre, l'ozone, le tellure, que composés, sujet dont l'importance est grande dans notre Science ; l'étude de l'état des sels dans leurs dissolutions et celle du partage des acides et des bases ; la mesure, souvent très dangereuse, de la chaleur de formation des composés nitriques, comme la nitroglycérine, le coton-poudre, les éthers nitriques, le nitrobenzène, la nitromannite, l'acide picrique, le nitrate de diazobenzène, le fulminate de mercure, celle des composés formés par substitution ; celle des composés oxygénés du chlore ; les recherches ayant pour objet de rapporter la chaleur de formation des composés à l'état solide et à l'état gazeux ; les fonctions multiples des acides et spécialement des phosphates ; la chaleur de formation des éthers et des amides ; celle des hydrates acides et basiques ; la définition thermique des acides faibles ; l'examen des réactions endothermiques et exothermiques et l'explication de la formation des composés explosifs, constitués par absorption de chaleur et renfermant une réserve d'énergie ; l'explication rationnelle par les énergies auxiliaires des phénomènes obscurs que l'on rapportait autrefois à l'état naissant et aux affinités prédisposantes ; enfin, la mesure de la chaleur de combustion des principaux composés organiques, gazeux, solides et liquides.

Par l'ensemble de ces travaux, les énergies chimiques sont ramenées aux lois de la mécanique rationnelle, qui dominent toutes les actions naturelles. La figure même de la Science chimique et la forme de ses enseignements se trouvent, de ce chef, totalement transformées.

Ainsi s'est produite une évolution nouvelle, dans laquelle les découvertes et les idées de M. BERTHELOT ont joué un rôle capital ; évolution qui tend à faire sortir la chimie de l'ordre des sciences purement descriptives, pour en ramener les méthodes et les problèmes à ceux des sciences physiques et rationnelles, en attendant que tout l'ensemble de nos sciences soit rattaché à l'unité commune et à la loi universelle des mouvements et des forces naturelles.

3° RECHERCHES RELATIVES A LA THÉORIE DES MATIÈRES EXPLOSIVES.

Voici ce que M. BERTHELOT écrivait, en 1872.

« Quand vint le siège de Paris, dernière étape de nos défaites, on se tourna vers la Science, comme on appelle un médecin au chevet d'un malade agonisant.

» Le concours de l'esprit et de la méthode scientifiques eût été sans doute plus efficace, si on l'eût invoqué depuis de longues années, pour organiser les forces matérielles et morales de la France : nos ennemis l'ont fait, mais on n'a pas encore su leur ravir le secret de leur puissance.

» Quoi qu'il en soit, le dévouement des savants auxquels on faisait appel *in*

Digitized by Google

extremis n'a pas manqué à la patrie. Les nombreux comités institués dans ce péril suprême, ont donné leur temps, leur santé et leur intelligence sans mesure ni réserve. S'ils n'ont pas sauvé la patrie d'un désastre, rendu inévitable par la destruction déjà accomplie de notre organisation militaire, ils ont pourtant imprimé au siège de Paris quelques-uns des caractères qui le distingueront dans l'histoire.

» On n'avait pas encore vu cette merveille d'une correspondance méthodique, entretenue par une ville investie, à l'aide des ballons et des pigeons, avec le concours de la photographie microscopique : ce sera la légende de l'avenir, comme ce fut l'objet de l'étonnement et de la fureur de l'ennemi, attestés par de cruelles et impuissantes menaces.

» C'est grâce à la Science que l'on a pu fondre dans Paris ces 400 canons de campagne d'un nouveau modèle, supérieurs en portée aux canons prussiens et qui, du haut du plateau d'Avron, tinrent pendant un mois les Allemands en échec sur la route de Chelles ;

» C'est grâce à la Science que la fabrication de la dynamite, presque ignorée en France, a pu être improvisée sans ressources spéciales et dans des conditions, en apparence, les plus défavorables ;

» C'est grâce à la Science que la lumière électrique a joué, dans l'éclairage nocturne des travaux de défense, un rôle inattendu et dont l'emploi méthodique a rendu toute surprise impossible ;

» C'est grâce à la Science et aux moyens nouveaux enseignés par elle, pour la défense des brèches, que toute tentative d'assaut fut épargnée à la ville assiégée : cette tentative eût abouti à quelque grand désastre pour nos adversaires.

» Mais il faudrait un volume tout entier pour énumérer les efforts et le dévouement de tant de savants patriotes.

» Efforts infructueux ! l'œuvre de la faim.... *Sævior Armis,* accomplit ce que la force armée n'avait pas osé faire.

» J'ai présidé l'un de ces comités, appelé dans le danger suprême : « Le Comité scientifique pour la défense de Paris », institué le 2 septembre 1870, près le ministère de l'Instruction publique, par M. BRAME, maintenu et encouragé par Jules SIMON, après la proclamation de la République.

» Nous avons fourni, comme les autres, jour par jour et sans nous lasser, notre contingent de bonne volonté, de labeur et de patriotisme.

» Je pourrais raconter nos travaux : mais il ne convient guère, après la défaite, de faire l'histoire détaillée des efforts qui n'ont point abouti.

» Si j'ai cru devoir rappeler ces faits, c'est afin d'expliquer l'origine de recherches qui s'écartent de la direction ordinaire de mes expériences. Adonné, dès mes débuts dans la vie, au culte de la vérité pure, je ne me suis jamais mêlé à la lutte des intérêts pratiques qui divisent les hommes ; j'ai vécu, dans mon laboratoire, solitaire, entouré de quelques élèves, mes amis. Mais, pendant la crise suprême traversée par la France, il n'était permis à personne de demeurer indifférent ; chacun a dû apporter son concours, si humble qu'il pût être. Voilà comment j'ai été arraché à mes études abstraites et j'ai dû m'occuper de la fabrication des canons, des poudres de guerre et des matières explosives. J'ai tâché de faire mon devoir sans partager les haines étroites de quelques-uns contre l'Allemagne, dont je respecte la science, en maudissant l'ambition impitoyable de ses chefs. ».

Voilà, en quelques nobles paroles, l'origine des travaux de M. BERTHELOT sur les matières explosives, et comment il a été amené à formuler une théorie générale de ces substances, fondée sur la connaissance de leur métamorphose chimique et de la chaleur de formation des composés qui y concourent, c'est-à-dire entièrement déduite de la thermochimie.

L'illustre savant a montré que pour définir la force d'une matière explosive, on doit connaître les données suivantes : d'une part, la nature de la réaction chimique, laquelle détermine la chaleur développée et le volume des gaz ; d'autre part, la vitesse de la réaction.

La chaleur dégagée se calcule d'après la connaissance des produits de la réaction, soit à pression constante, soit à volume constant ; elle se calcule si la réaction, bien entendu, n'est accompagnée d'aucun travail mécanique. Sinon, il y a transfor-

Digitized by Google

mation d'une partie de cette chaleur en travail. Or, c'est précisément cette transformation que l'on se propose de réaliser dans l'emploi des matières explosives. Le volume des gaz résulte également de la réaction chimique; il se déduit aisément de l'équation qui exprime cette réaction.

Ayant ainsi défini le volume des gaz, on en conclut la pression qu'ils devaient exercer à la température développée par l'explosion. Cette pression se mesure par l'écrasement de petits cylindres en cuivre ou en plomb, appelés *crushers*. Les résultats sont rapportés au poids de matière, contenu dans l'unité de volume. Or, l'expérience ayant montré que la pression de l'unité de poids, sous l'unité de volume, tend vers une valeur constante, c'est ce que M. BERTHELOT a appelé la *pression spécifique* qui peut être prise comme une certaine mesure de la force.

Mais, comme nous l'avons dit plus haut, pour définir complètement une matière explosive, il convient de connaître encore la durée de sa transformation. C'est à cette étude théorique de la durée des transformations des corps explosifs, que M. BERTHELOT a consacré de nombreuses expériences et de longs développements. Il a démontré, en effet: 1° que la vitesse croît avec la température suivant une loi très rapide; 2° qu'elle croît aussi avec la condensation de la matière, c'est-à-dire avec la pression dans les systèmes gazeux; 3° qu'elle est, au contraire, ralentie par la présence d'un corps inerte, qui abaisse la température en même temps qu'il diminue la condensation. C'est ainsi qu'on peut modifier à volonté le caractère d'une substance explosive. Par exemple, la poudre noire fuse au lieu de détoner; la dynamite, qui est un mélange de silice et de nitroglycérine, est moins brisante que la nitroglycérine; en outre, le caractère brisant dû à celle-ci décroît rapidement à mesure que l'on augmente la dose de silice.

C'est ici que M. BERTHELOT entre dans un ordre d'idées tout nouveau. Jusqu'alors, on avait pensé qu'il suffisait d'enflammer une matière explosible d'une manière quelconque, les effets de l'explosion consécutive ne paraissant pas dépendre du procédé initial de l'inflammation. Mais, M. BERTHELOT remarqua bientôt que la nitroglycérine et le coton-poudre manifestaient, à ces égards, une diversité singulière.

Ainsi, par exemple, suivant le procédé employé pour la mise de feu, la dynamite peut se décomposer tranquillement et sans flamme, ou brûler avec flamme, ou encore donner lieu à une explosion proprement dite: cette explosion peut être, d'ailleurs, tantôt modérée, tantôt accompagnée d'effets brisants. M. BERTHELOT a montré comment les théories thermodynamiques et une analyse convenable des phénomènes du choc, permettent de rendre compte de cette diversité; la force vive du choc se transformant en chaleur au point choqué et élevant jusqu'au degré de la décomposition explosive, la température des parties frappées tout d'abord; leur brusque décomposition produit un nouveau choc plus violent que le premier, sur les parties voisines, et cette alternative régulière de chocs et de décompositions, transmet la réaction de couche en couche, dans la masse entière, en développant une véritable *onde explosive*, laquelle chemine avec une vitesse incomparablement plus grande que celle d'une simple inflammation.

M. BERTHELOT a montré par là, toute l'importance des amorces, regardées autrefois comme de simples agents de mise de feu. Il a étendu encore et généralisé ces résultats. En effet, il existe, en chimie, un certain nombre de combinaisons endothermiques, c'est-à-dire susceptibles de dégager de la chaleur par leur décomposition, tels sont: l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, etc. Cependant, ces gaz ne détonent ni par l'échauffement, ni par l'étincelle électrique. M. BERTHELOT a démontré que ces mêmes gaz détonent, au contraire, et se résolvent en leurs éléments, cela avec une violence singulière, sous l'influence du choc brusque produit par l'éclatement du fulminate de mercure.

4° RECHERCHES DE BOTANIQUE ET DE PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE.

C'est de 1882, — M. BERTHELOT avait alors cinquante-cinq ans, — que date l'époque de ses recherches de physiologie végétale accomplies à Meudon. L'histoire de Meudon est très simple: Depuis longtemps déjà M. BERTHELOT projetait certaines études concernant la chimie végétale et plus particulièrement, la synthèse de certains produits végétaux. Il lui était fort difficile d'exécuter ces recherches au

Digitized by Google

Collège de France, dont la cour pavée offrait un champ d'expérience peu propice, aussi cherchait-il aux environs de Paris un terrain favorable à ses vues. M. Albert DUMONT, directeur de l'Enseignement supérieur, auquel il s'ouvrit de ces difficultés, lui proposa les terrains dépendant des anciens palais nationaux. On pensa tout d'abord aux jardins et pépinières du palais de Trianon, à Versailles, mais étant donné le grand éloignement, qui empêchait de concilier et l'enseignement au Collège de France et l'exécution d'expériences à la station botanique projetée, on s'arrêta au potager de l'ancien château de Meudon. C'est là que fut définitivement créé et construit, à côté de l'Observatoire, au milieu de prairies et carrières comblées sur un espace de 4 hect. 1/2 un laboratoire de chimie végétale, où M. BERTHELOT a exécuté, depuis vingt-cinq ans, avec le concours de M. G. ANDRÉ, son préparateur et son élève, les nombreuses découvertes que chacun connaît.

Nous rappellerons l'étude de la formation des principes organiques par les végétaux, étude considérable qu'il a poursuivie jusqu'à sa mort. Nous signalerons encore parmi les découvertes que M. BERTHELOT a faites dans cet ordre d'idées, celle de la fixation de l'azote libre sur les végétaux, sous l'influence de l'électricité à basse tension et celle de la fixation directe de ce même élément par la terre végétale, sous l'action des microorganismes; ce dernier fait, en particulier, met en lumière l'une des sources fondamentales de la fertilité indéfinie des sols naturels. Rappelons encore les recherches sur l'humus et les acides qui en dérivent.

Tous ces travaux, épars dans les *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences* et dans les *Annales de Chimie et de Physique,* ont été réunis et publiés en 1899, en 4 volumes, sous le titre de: *Chimie végétale et agricole.*

5° RECHERCHES TOUCHANT A L'HISTOIRE DES SCIENCES.

M. BERTHELOT a entrepris l'étude de l'histoire de la Chimie, parce qu'elle permet de suivre le développement de l'esprit scientifique. En effet, c'est par cette voie surtout, que la méthode expérimentale a été introduite dans la Science. Quant aux théories chimiques, elles étaient si profondément cachées, que ce n'est qu'au bout de quinze siècles seulement, qu'on a commencé à en découvrir les premiers fondements. Néanmoins, les anciens chimistes, c'est-à-dire les Alchimistes, ont réussi à constituer peu à peu les données solides de notre Science, à l'aide de longues séries d'expériences systématiquement poursuivies et encouragées, de temps à autre, par le succès des applications industrielles dans les arts de l'orfèvrerie, de la teinture, du travail des métaux, de la peinture, de la construction, et dans ceux de la guerre.

Depuis longtemps, M. BERTHELOT songeait à approfondir la connaissance exacte de ces progrès successifs, de ces méthodes, de ces idées des chimistes, qui constituaient une véritable philosophie naturaliste, connexe avec la philosophie rationnelle et religieuse de leurs contemporains. Il réunissait des notes sur l'histoire de la chimie, lorsque le voyage qu'il fit en Orient en 1869, à l'occasion de l'inauguration du canal de Suez, la visite des ruines des villes et des temples de l'ancienne Egypte, depuis Alexandrie jusqu'à Thèbes et Philœ, l'aspect enfin des débris de cette civilisation qui a duré si longtemps et s'est avancée si loin dans ses industries, reportèrent son esprit vers les connaissances de chimie pratique que celles-ci supposent nécessairement.

Comme on le sait, les Alchimistes se réclamaient d'Hermès et faisaient remonter leur science à l'Egypte. Mais comment prouver cette filiation, cette descendance ? MARIETTE BEY, consulté par M. BERTHELOT, ne pouvait rien lui apprendre; force était donc à ce dernier de recourir aux sources mêmes et de scruter les papyrus et anciens manuscrits de nos bibliothèques, pour découvrir la clef de l'énigme.

Il sortirait du cadre de la *Revue,* de montrer à quel travail gigantesque a dû s'astreindre M. BERTHELOT, pour mener à bien l'œuvre commencée. Rappelons seulement, que dès 1885, dans un volume intitulé *Les Origines de l'Alchimie,* il montrait la transmission des idées scientifiques de l'Orient à l'Occident, ainsi que les origines mystiques de notre science: sources égyptiennes, chaldéennes, juives, gnostiques. Depuis, il a publié les témoignages historiques, c'est-à-dire les textes des manuscrits grecs de la Bibliothèque Nationale, avec la collaboration de M. Em.

Digitized by Google

Je n'ai jamais fait pleine crédit à la vie.
elle renferme trop de déchets et d'éventualités
irréparables. La tristesse des enfants et
des parents perdus, des amis disparus,
le dégoût des trahisons, des déceptions et
des abandons, l'impuissance radicale
d'atteindre un but absolu, qui se trouve
au fond de toute existence humaine, toutes ces
causes réunies ne permettent plus à mon
âge de s'abandonner à la pleine jouissance du
présent. Ce n'est plus d'ailleurs ma propre destinée
qui m'inquiète aujourd'hui; c'est la destinée de ceux
que j'aime. En tout cas, le souvenir du passé, même
heureux, est constamment mêlé de trop d'amertume
pour qu'on puisse s'y laisser aller sans réserve.
Voilà pourquoi je me suis toujours réfugié dans
l'action pour lutter contre ces désespérances.
Voilà pourquoi j'ai toujours éprouvé le besoin
de m'appuyer sur de chères et pures
affections: celle de Renan a été l'une des
plus vives et des plus profondes

M Berthelot

Fig. 2. — Autographe de M. Berthelot, manuscrit de l'une des préfaces de ses ouvrages.

Digitized by Google

RUELLE. Ces ouvrages renferment des œuvres, les unes mythiques et pseudonymes, les autres historiques, tels que ZOSIME; il consacra trois volumes aux Alchimistes grecs; il examina enfin l'industrie des métaux et leur teinture, chez les Egyptiens, et pour finir, compara les théories grecques et modernes, de PLATON et d'ARISTOTE, sur la constitution de la matière. Dans un volume ayant pour titre: *Introduction à l'étude de la Chimie des anciens et du moyen-âge* et paru en 1889, il montra, par l'étude d'un papyrus grec, trouvé dans une momie et conservé à Leyde, papyrus datant du IIIe siècle de notre ère, que l'origine des pratiques des alchimistes, reposait sur des opérations expérimentales réelles et spécialement sur la fabrication des alliages métalliques destinés à l'orfèvrerie. Il donna, par là, la solution du problème, jusque-là inintelligible, de la science, véritable et pratique, des alchimistes. En effet, les recettes contenues dans le papyrus sont des recettes positives, faciles à comprendre et faciles à exécuter. M. BERTHELOT reconnut que les recettes des alchimistes grecs, étaient identiques à celles-là. En effet, parmi ces alliages, ils s'attachent surtout à ceux dont la couleur et les propriétés permettaient de les confondre avec l'or ou l'argent. Un alliage particulier, désigné par les Egyptiens sous le nom d'*asem* et appelé par les Grecs, *électron*, est le nœud de ces études. Bref, les premiers alchimistes étaient des bijoutiers en faux et des falsificateurs de monnaies; mais ils arrivèrent à croire que ces imitations pouvaient aller jusqu'à la reproduction de substances identiques au véritable or et au véritable argent; seulement, l'identité ne pouvait être accomplie que par le concours des puissances mystérieuses, évoquées par des formules magiques. Enfin, dans trois gros volumes in-quarto, publiés par l'Imprimerie Nationale en 1893, M. BERTHELOT étudie tout spécialement la transmission de la Science dans les temps historiques. Il montre que les Arabes n'ont pas connu les Grecs directement,mais par l'intermédiaires des Syriens qui, les premiers, avaient traduit les philosophes et les savants grecs, dans une langue orientale; enfin, il montre comment l'on est passé de ceux-ci à l'alchimie latine.

Poursuivant cette étude jusqu'aux alchimistes du moyen âge, M. BERTHELOT a consacré à l'histoire de cette partie des origines de la Science, trois autres volumes. Il a montré que l'alchimie du moyen âge provenait d'une double science: à côté de l'alchimie arabe, que tout le monde admettait, M. BERTHELOT a constaté que la tradition des recettes et des idées des Grecs, s'était continuée en Occident dans les pratiques des orfèvres et des métallurgistes d'une façon ininterrompue depuis la chute de l'empire romain. Il a retrouvé, en effet, l'exposé de ces pratiques, dans les manuscrits latins inédits de la Bibliothèque Nationale, — dont il a été amené à publier une partie inconnue — et dans certains traités de recettes imprimés dans des recueils archéologiques, que personne n'avait, jusque-là, ni commentés, ni cherché à comprendre. Parmi les recettes de ces manuscrits, il en existe un grand nombre qui sont la traduction textuelle des textes du papyrus de Leyde.

D'autre part, l'alchimie est revenue en Occident au temps des Croisades, par une source toute différente, ramenée par les traductions latines de textes hébraïques et arabes qui n'avaient jamais été publiés. M. BERTHELOT a repris l'étude de ces textes, il a découvert, d'abord, que les Arabes n'avaient introduit que très peu d'idées originales en alchimie; ils se sont bornés, en cette matière, comme dans la plupart des autres questions scientifiques, à reproduire les idées des Grecs, qui leur avaient été transmises par les Syriens, intermédiaires bien connus entre les sciences médicales et astronomiques des Grecs et celles des Arabes. M. BERTHELOT a montré qu'il en était de même pour les doctrines et les pratiques alchimiques. En effet, il a retrouvé dans les manuscrits du British Museum et de Cambridge, des traités syriens, absolument inconnus jusque-là, et qui sont la traduction d'auteurs alchimistes grecs, perdus pour la plupart, et de Zosime, en particulier. Avec le concours de M. Raoul DUVAL, il a publié ces textes syriaques accompagnés de traductions et de commentaires, puis il a attaqué les manuscrits des alchimistes arabes existant à la Bibliothèque Nationale de Paris et à la Bibliothèque de Leyde; il les a de même publiés et traduits avec le concours d'un spécialiste, M. HOUDAS.

Ainsi, la connaissance de cette branche orientale de l'alchimie, est désormais établie sur des bases solides. Entre autres résultats intéressants, M. BERTHELOT a constaté que la réputation du Geber alchimique latin, reposait entièrement sur des ouvra-

Digitized by Google

ges apocryphes, composés en Occident vers la fin du XIIIe et pendant le commnecement du XIVe siècle et rédigés en langue latine. Le Djaber arabe, désormias bien connu, n'a rien de commun avec cet apocryphe. Quoi qu'il en soit, cet ensemble de recherches, renfermé dans trois volumes et reposant sur des matériaux presque tous inédits, constitue l'histoire des origines de la Chimie sur des bases toutes nouvelles.

En somme, M. BERTHELOT a établi d'une façon irréfutable que les connaissances chimiques au moyen âge ont été propagées par deux voies très différentes: les doctrines alchimiques proprement dites et les traditions techniques des arts industriels, c'est-à-dire les pratiques du travail des métaux, des couleurs et de la céramique, mises en œuvre par les verriers, les métallurgistes, les potiers, les teinturiers, les peintres, les joailliers et les orfèvres; puis encore les médecins, en raison de leurs études sur la matière médicale et la pharmacie.

LES METHODES DE TRAVAIL DE M. BERTHELOT

M. BERTHELOT a introduit dans la Science, certaines méthodes de travail qui lui sont propres, par exemple: les réactions par addition en opposition à celles par substitution, que suivent la plupart des autres chimistes. Il travaille, en général, par réaction directe, et opère par simple contact des corps réagissants. Dans cet ordre d'idées, on peut citer la synthèse des carbures d'hydrogène tels que l'éthylène, et des hydrures, la synthèse des éthers iodhydriques, etc. C'est le même principe qui l'a guidé dans sa synthèse des corps gras neutres, par l'union directe des acides gras avec la glycérine. Comme on le voit, ces réactions ne sont pas fondées sur la double décomposition qui, en général, est le propre des procédés employés jusqu'alors en chimie organique. Cette méthode a, en outre, une autre caractéristique: c'est qu'elle conduit à un système de notation par addition et d'équations génératrices, équivalant aux notations par substitution, mais présentant certains avantages comme plus conformes à la notion fondamentale de combinaison.

Du reste un des caractères les plus frappants et qui distingue l'œuvre scientifique de M. BERTHELOT, c'est que ses découvertes ne sont liées à aucun symbolisme particulier. La chose est d'autant plus digne d'intérêt, que la plupart des chimistes contemporains attachent une extrême importance aux questions de notation, à la notation atomique en particulier. Pour M. BERTHELOT, ce qui importe surtout, ce sont les lois scientifiques, les relations générales et déterminées des phénomènes, lesqueles sont indépendantes des conventions de langage et conservent dans toute notation exacte, le même caractère de nécessité.

Les recherches de M. BERTHELOT sont accomplies pour la plupart par le concours du temps, envisagé comme essentiel, et par la méthode des vases clos. M. BERTHELOT a été, en effet, dès 1850, le principal promoteur de la méthode des vases clos, ou tubes de verre scellés à la lampe. Cette méthode est devenue depuis lors d'un usage universel et indispensable pour réaliser des expériences de longue durée, effectuées à température constante et sous la pression considérable nécessaire pour maintenir à l'état liquide, c'est-à-dire sous une forme invariable, les gaz et autres corps vaporisables par l'action de la chaleur.

M. BERTHELOT a créé, en outre, et de toutes pièces, certaines méthodes de travail: méthodes d'analyse de gaz, méthodes calorimétriques, méthode par l'effluve électrique, etc. Il a toujours stématiquement appliqué les mesures physiques à l'étude des phénomènes, c'est ainsi que dans l'examen des réactions, et chaquefois qu'il est possible, M. BERTHELOT mesure les volumes gazeux, au lieu d'effectuer les pesées généralement emplovées. Il revient ainsi à la méthode primitive de GAY-LUSSAC, qui simplifie les problèmes en les réduisant à la détermination d'un petit nombre de corps et en montrant immédiatement, le rapport entre les molécules chimiques, dont les proportions sont déduites directement par les volumes gazeux, tandis qu'il n'apparaît pas dans les déterminations de poids, si ce n'est par des calculs plus ou moins compliqués.

Citons encore l'emploi méthodique du calorimètre, dans l'étude de la marche des réactions, méthode que M. BERTHELOT appliquait ces jours derniers encore, à l'étude de la formation et de la décomposition du peroxyde d'argent.

Digitized by Google

La caractéristique des travaux de M. BERTHELOT est la suivante : Toute question abordée doit être poussée à fond jusqu'à un résultat positif ou négatif.

Nous avons eu l'occasion de voir les carnets de laboratoire de M. BERTHELOT ; on y remarque en marge des signes qui tout d'abord paraissent bizarres, comme *f. o.*, *f. r.*, *f. r. p.*, *f. r. p.* +. Voici leur explication : *f. o.* veut dire : fini, résultat nul ; *f. r.*, fini et rédigé ; *f. r. p.*, fini, rédigé et publié aux *Comptes rendus de l'Académie ; f. r. p.* +, fini, rédigé, publié aux *Comptes rendus de l'Académie* et d'une façon plus détaillée aux *Anales de Chimie et de Physique*.

M. BERTHELOT menait, en général, plusieurs travaux de front, les suivant ainsi pendant des mois et des années. Le problème posé, il cherchait à le généraliser de plus en plus, à accumuler systématiquement des masses d'expériences et de matériaux suivant un plan coordonné, puis réunissait tous ces travaux épars, de façon à en former une publication d'ensemble.

Prenons, par exemple, un de ses premiers travaux : la synthèse des corps gras neutres. Une fois qu'il a constaté la combinaison de la glycérine et des acides gras, il généralise en attaquant les acides connus les plus importants, puis passe de la glycérine aux alcools congénères, c'est-à-dire aux sucres comme la mannite, et finit en établissant une théorie générale des alcools polyatomiques.

Il en est de même pour la synthèse de l'acétylène, qu'il généralise bientôt en obtenant ses polymères par réaction pyrogénée, puis il établit une théorie générale des actions réciproques directes, entre les carbures d'hydrogène.

On retrouve cette méthode de travail : Dans la réaction hydrogénante de l'iodure de potassium et des autres métaux, sur l'éthylène et les carbures analogues, réaction trouvée en 1855, ainsi que des réactions semblables découvertes à la même époque, au moyen de l'acide iodhydrique et généralisées encore de 1866 à 1869, de manière à en faire une méthode universelle d'hydrogénation des corps organiques ;

Dans ses recherches commencées en 1876, sur l'action de l'effluve électrique sur les composés chimiques, puis généralisées spécialement en ce qui touche à la fixation de l'azote de l'atmosphère ;

Dans ses études sur l'histoire de la chimie, tout d'abord publiées sous forme d'articles dans la *Revue* de Mme ADAM et développées, plus tard, sous forme d'ouvrage, sous le titre de : *Les origines de l'Alchimie*. Ce sont ces travaux qui conduisirent M. BERTHELOT à l'étude des manuscrits, réputés, jusqu'alors, inintelligibles et qu'il a publiés, tels les manuscrits grecs, syriaques, arabes, etc.

Dans ce qui concerne ses recherches relatives à la chaleur animale : Au lieu de la calculer d'après la combustion du carbone et de l'hydrogène ou d'après l'acide carbonique produit, M. BERTHELOT la calcule rigoureusement par la thermochimie, d'après le passage de l'état initial a l'état final, ce qui l'amène à créer sa bombe calorimétrique, aujourd'hui universellement employée ;

Dans ses études sur les matières explosives, commencées pendant le siège de Paris et systématiquement poursuivies, à la poudrerie de Sevran-Livry, avec le concours de la Commission des substances explosives. Ce sont ces études, qui permirent d'établir les rapports existant entre la composition chimique d'un explosif et sa force, d'étudier le mécanisme de la transmission, de découvrir la théorie de l'onde explosive, de développer les études de mécanique chimique, d'établir les propriétés explosives des composés endothermiques, par rapport aux exothermiques, etc., etc.

Pour ces divers travaux, M. BERTHELOT a eu des collaborateurs qui, pour la plupart étaient ses élèves. Ce sont eux, à l'heure actuelle, qui professent dans les facultés de la France entière et représentent les deux tiers des professeurs existants. Nous pouvons citer à Toulouse, M. SABATIER, correspondant de l'Institut et M. Ch. FABRE ; à Montpellier, M. de FORCRAND ; à Bordeaux, M. JOANNIS, depuis à Paris ; à Grenoble, M. RECOURA, depuis à Dijon ; à Nancy, MM. GUNTZ et PETIT ; à Lille, M. MATIGNON, depuis à Paris et M. LEMOULT, notre collaborateur également. Nous pouvons citer encore M. VIEILLE, l'inventeur de la poudre sans fumée ; MM. VARET, VALEUR, DELÉPINE, RIVALS, OGIER, G. ANDRÉ, LEROY ; puis, à l'étranger, M. ILOSWAY, membre de l'Académie des Sciences de Budapest ; M. TSCHELTZOW, membre de la Commission des substances explosives de Russie ; MM. WERNER, FOGH, etc.

Digitized by Google

VOYAGE D'ÉTUDE

des élèves de l'École municipale de Physique et Chimie industrielles[1] de Paris

PAR E. TASSILLY

Docteur ès sciences,
Chargé de conférences de technologie à l'Ecole de Physique et Chimie industrielles de Paris

---

L'analyse y indique une proportion constante de 24 % d'argile, ce qui permet d'obtenir un produit physiquement et chimiquement homogène, avec plus de sécurité que lorsqu'il s'agit des ciments artificiels préparés à l'aide de mélanges.

Le filon est exploité sur 545 m. de hauteur ; l'abattage se fait par coups de mine.

Les chantiers d'extraction sont au nombre de trois :

1° Le chantier du Mont-Jalla, comprenant 18 galeries superposées, de 3 m. 50 de haut sur 3 m. 50 de large, séparées par des plafonds de 3 m. 50 d'épaisseur et communiquant entre elles par des voies montantes et des puits par lesquels les pierres sont précipitées jusqu'à une galerie de base.

De là, les pierres sont amenées au niveau de la plate-forme des fours en utilisant une voie ferrée de 800 m., des câbles aériens descendant les wagonnets 310 m. plus bas, un puits de précipitation de 95 m., enfin une voie souterraine de 400 m. Le chargement des wagonnets est effectué automatiquement par trémies surélevées.

2° Au chantier des Combes, l'exploitation comprend 23 galeries. Le transport du minerai est assuré par une voie de 400 m., partant de la galerie de base et menant à un couloir de glissement de 225 m. et incliné à 45°.

De là, une partie de la pierre est envoyée par wagonnets et câbles ou par tombereaux, à l'usine des Combes, tandis que le reste est dirigé vers l'usine du Mont-Jalla, par un couloir incliné et une voie ferrée atteignant le puits de précipitation mentionné plus haut.

3° A Seyssins, il y a 26 galeries. Un plan incliné de 225 m. et une voie souterraine de 800 m. amènent le minerai sur la plate-forme des fours. Au total, 67 galeries avec un développement de 140 km.

Préparation du ciment.

La préparation comprend un concassage pour les pierres de dimensions trop considérables, puis la cuisson, le broyage et le tamisage.

Les fours sont répartis en 3 groupes, situés dans les usines des Combes, du Mont Jalla et de Seyssins.

Usine des Combes.

Les pierres trop grosses sont broyées à l'aide d'un concasseur formé de deux cylindres portant des rayures en sens inverse, les unes parallèles, les autres perpendiculaires à l'axe.

L'usine comprend 14 fours à cuve ovoïdaux, à grille, ayant 7 à 10 m. de hauteur, 4 à 6 m. de diamètre au ventre, et offrant une capacité de 45 à 50 m^3.

Ils sont construits en briques réfractaires, protégés par une enveloppe de briques ordinaires et isolés par une couche de sable du bloc de maçonnerie dans lequel les 14 fours sont noyés.

La partie supérieure est fermée par un couvercle que l'on peut manœuvrer à l'aide d'un levier. A la base, que l'on peut atteindre grâce à une niche disposée dans la maçonnerie, se trouve la grille disposée pour permettre le défournement.

Le tirage est assuré par des carnaux se réunissant dans une canalisation qui suit la ligne de plus grande pente de la montagne et se termine par une courte cheminée.

Ces fours sont à marche continue ; on y charge tous les matins 2.500 kgs de pierre et 150 kgs d'anthracite. Celle-ci provient de la Mure et revient à 15 francs la tonne rendue à l'usine. La charge est faite par lits successifs de pierre et de combustible, jusqu'à 1 m. 50 du gueulard.

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907, 10,** 113.

Digitized by Google

La pierre passe par des températures de plus en plus élevées pour atteindre 1.800° vers le centre, puis se refroidit progressivement sous l'influence du tirage d'air et arrive froide à la base du four au bout de 8 à 12 jours.

Le défournement est généralement effectué l'après-midi, par les mêmes ouvriers qui ont fait la charge le matin.

Les produits obtenus sont triés à la main. L'un, de couleur chamois, compact, léger, donne, après mouture, le *ciment prompt* de la Porte de France; l'autre, noirâtre, dense, fissuré, donne, après broyage, le *ciment demi-lent*, ou, mélangé avec du grapier, fournit un *ciment mixte* appelé *Portland artificiel.*

On obtient 2/3 de prompt pour 1/3 de demi-lent.

Les produits ainsi obtenus sont broyés séparément à l'aide de deux broyeurs à boulets, construits par la maison Charles MOREL, à Domène (Isère).

Ces broyeurs se composent d'un bandage circulaire en acier, à l'intérieur duquel se meut un axe armé de palettes qui, en tournant à 200-220 tours par minute, entraîne les boulets et les projette, en vertu de la force centrifuge, contre les parois du bandage. La matière est introduite par une trémie. De chaque côté du bandage une grille circulaire laisse passer la matière broyée et rejette sous les boulets les refus. Par le fait même de la rotation, un appel d'air se produit du centre vers la périphérie, entraînant la mouture à l'extérieur, sous forme d'une fumée épaisse.

Chacun de ces broyeurs absorbe une puissance de 25 chevaux et peut débiter 1.200 à 2.000 kgs à l'heure. Ils sont commandés par un moteur triphasé de 50 chevaux, recevant l'énergie de l'usine hydroélectrique d'Engins.

Le ciment broyé est envoyé aux tamis ou aux bluteries par des élévateurs à godets.

Les tamis provenant de la maison Charles MOREL sont constitués par 2 cônes verticaux, en toile métallique, opposés par la base. Ils tournent autour de leur axe d'un mouvement lent en même temps qu'ils subissent des trépidations, la substance traverse le premier cône, du dehors en dedans, puis le second, en sens inverse, et est recueillie dans une chambre conique qui entoure le cône inférieur.

Les refus sont éliminés à la surface du cône supérieur par un jeu de brosses réglables et à la base du cône inférieur par un tuyau qui traverse le cône enveloppe. Les parties refusées sont passées de nouveau.

La poudre est remontée par une vis d'Archimède à l'étage supérieur où elle subit un emmagasinement de 15 jours à 3 mois avant la mise en sacs, condition nécessaire, paraît-il, à la bonne qualité du ciment.

On ne broye, à l'usine des Combes, qu'une partie du ciment fabriqué, le reste est conduit par tombereaux au moulin de Fontenay, actionné par une force motrice hydraulique.

A l'époque où ces dispositions ont été prises, le transport de l'énergie électrique n'était pas suffisamment au point pour permettre d'effectuer le broyage sur place et, depuis, aucune modification dans ce sens n'a été faite.

Usine du Mont Jalla.

Cette usine est située à 300 m. de la précédente. Elle comprend 20 fours analogues aux précédents, mais ayant seulement 10 m. de hauteur ; ils sont tous placés sur un même alignement et noyés dans un bloc de maçonnerie adossé à la montagne et dont la partie supérieure ou plate-forme est sillonnée de voies ferrées desservant les fours. C'est sur cette plate-forme que débouche le tunnel de 400 m., amenant les matières premières extraites au mont Jalla.

Il y a également un concasseur, mais on y effectue ni broyage ni tamisage. Les produits cuits et triés sont dirigés dans des wagonnets roulant sur une voie ferrrée de 7 km., à l'usine de Saint-Robert, où se fait la pulvérisation.

Usine de Seyssins.

Cette usine possède 15 fours. Une partie des produits cuits est broyée à l'usine, qui dispose d'une chute de 45 m. ayant un débit de 100 litres à la seconde et actionnant une turbine. On dispose ainsi d'une force hydraulique de 45 chevaux, servant d'appoint à une force de 80 chevaux produite par une machine à vapeur; au total, 125 chevaux. Le reste est broyé à Saint-Robert.

Digitized by Google

Usine de Sassenage.

Cette usine, située à 6 km. de Grenoble, est affectée à la fabrication de la chaux hydraulique.

Elle traite le produit de l'exploitation en carrière d'un calcaire voisin dans des fours à chaux.

Le produit obtenu est éteint, ce qui amène la pulvérisation ; il suffit de tamiser pour séparer les parties résistant à l'extinction et désignées sous le nom de grappiers, qui représentent 10 % du poids de la chaux.

Ces grappiers ayant à peu près la composition des Portland, on songea à les utiliser après broyage et tamisage.

A Sassenage, on mélange le grappier pulvérisé au broyeur Morel, puis tamisé avec du ciment demi-lent provenant des autres usines et cela dans les proportions suivantes :

Ciment demi-lent	60
Grappier de chaux	40

On a ainsi un produit artificiel rappelant les ciments à prise lente.

Les appareils sont actionnés comme pour l'usine de Combes, par un moteur triphasé de 50 chevaux, recevant l'énergie de l'usine hydroélectrique d'Engins.

Usine de Saint-Robert.

Cette usine, qui est le centre principal du broyage, occupe une surface bâtie de 8.000 m², et est reliée par rails aux fours du mont Jalla et à la ligne du P.-L.-M.

Elle possède une chute d'eau de 7 m. 20, donnant une puissance moyenne de 50 chevaux, utilisée par deux roues hydrauliques et une turbine.

Elle comprend aussi deux machines à vapeur donnant 180 chevaux et elle loue 110 chevaux électriques à la Société grenobloise de force et lumière. Total : 460 chevaux.

Le broyage s'y effectue à l'aide de broyeurs Morel et de meules de 1 m. 70 de diamètre. On compte que le broyage à la meule est deux fois plus coûteux que le broyage au broyeur à boulets, mais pour certaines qualités, il est indispensable.

Le tamisage et l'emmagasinage s'effectuent comme à la Porte de France.

Autres usines.

Une partie du broyage est fait à l'usine de Fontenay, grâce à 4 turbines fournissant 250 chevaux. Le ciment en grumes est amené par voitures.

L'usine électrique d'Engins, située sur le Furon, près de Sassenage, produit 100 chevaux, envoyés par triphasé à la porte de France et à Sassenage.

Laboratoire d'essais.

Dans ce laboratoire, situé avenue Alsace-Lorraine, à Grenoble, on effectue les essais propres à vérifier la constance des propriétés des produits obtenus : essais de densité, de finesse, de prise, de résistance à la traction, essais de durée dans l'air et dans l'eau.

Résumé.

En résumé, la Société générale et unique des Ciments de la Porte de France possède dans ses usines 49 fours, représentant une capacité totale de 3.000 m³ et permettant de travailler annuellement, avec 15.000 tonnes d'anthracite, 250.000 tonnes de pierre.

Les appareils de broyage comprennent : 4 concasseurs à cylindres, 20 paires de meules de 1 m. 70 de diamètre, 6 broyeurs à boulets de Ch. Morel, 1 tube broyeur Davidson. Leur fonctionnement exige une puissance totale de 965 chevaux, dont 585 hydrauliques et 380 thermiques.

Le tamisage est effectué avec 28 tamis coniques ou bluteries cylindriques. Pour la manutention on utilise plusieurs chaînes Harrison, de nombreux élévateurs à godets et des vis sans fin.

L'emmagasinage est réalisé dans 56 silos d'une capacité totale dépassant 20.000 m³ et permettant de protéger 30.000 tonnes de ciment.

Les usines sont reliées entre elles par 31 km. de voie ferrrée et 28 km. de lignes téléphoniques.

La production annuelle atteint 80.000 tonnes de ciment et chaux et la production totale, depuis l'origine, 2.200.000 tonnes.

Digitized by Google

Les produits sont livrés en sacs plombés de 50 kgs ou en fûts de divers calibres, sous les désignations suivantes :

Ciment prompt, à prise rapide (5 à 10 minutes).

Ciment naturel à prise demi-lente (15 à 20 minutes).

Portland artificiel, à prise lente (3 heures).

Portland blanc, spécial pour carreaux, mosaïques, etc...

Des nombreux essais effectués jusqu'à ce jour, on peut tirer cette conclusion, que les ciments de la Porte de France ont une composition chimique bien régulière, ne contiennent pas de sable siliceux et peuvent être considérés comme des produits exempts d'expansifs. Ce sont des qualités qui offrent toute garantie pour le consommateur.

Papeterie de Lancey (Isère).

La papeterie Bergès est l'une des plus importantes de France. Elle est située à Lancey, petite localité desservie par la ligne de chemin de fer de Chambéry à Grenoble. Elle emprunte la totalité de son énergie à la houille blanche.

L'usine dispose d'une force de 5.000 chevaux, produite par deux chutes d'eau de 550 m.

Des vannes servant de régulateurs de débit sont établies en divers points du parcours.

Le débit moyen qui est de 1.000 litres peut atteindre, en été, 2.300 litres.

La pression moyenne est de 40 à 50 kgs.

L'installation électrique comprend : 1° deux turbines à régulateur, de 400 HP; 2° deux dynamos Thury, modèle 1898, tournant à 500 tours par minute et donnant 250 volts et 130 ampères ; 3° deux alternateurs de 270 HP, dont l'un est utilisé pour la production de l'éclairage de nuit ; 4° deux petites dynamos fournissant l'éclairage de jour.

Une partie de l'énergie est employée pour le fonctionnement du tramway de Grenoble à Chapareillan.

Matières premières.

Le bois employé est du sapin de Norwège et surtout du sapin du pays, à fibres très serrées et contenant peu de nœuds.

Il arrive en billes de 1 m. de longueur et en grumes.

La consommation annuelle est de 20.000 à 25.000 m³. Des scies circulaires coupent les billes en deux tronçons de 0 m. 40 de longueur.

Le bois est ensuite écorcé à l'aide de machines tournant à 350 tours par minute. Les copeaux, 5 à 6 %, sont brûlés sous les chaudières.

Lse nœuds sont enlevés par des perçeuses spéciales.

Si les billes à écorcer sont trop grosses on les fend avant d'exécuter ce travail.

Préparation du bois mécanique.

Il y a dans l'usine deux ateliers, l'un où l'on travaille toute l'année, l'autre qui est utilisé seulement l'été, pendant les fortes crues, pour préparer un stock de pâte mis en réserve dans des réservoirs, afin de pourvoir aux besoins de la fabrication pendant l'hiver, alors que l'énergie hydraulique diminue.

L'atelier où l'on travaille pour la réserve comprend deux défibreurs à meules de 1 m. 30 de diamètre et contre lesquels un piston hydraulique pousse le bois. Ces appareils tournent à 300 tours et absorbent chacun 350 chevaux.

La pâte obtenue est conservée dans deux réservoirs en maçonnerie pour être employée l'hiver à la fabrication du papier.

Dans l'atelier où l'on travaille toute l'année, il y a six défibreurs identiques aux précédents. La pâte obtenue est classée par passage sur des tables à secousses et les parties refusées sont broyées sous des meules, puis renvoyées sur les tables.

La pâte raffinée est pompée et envoyée sur des filtres où s'effectue un second tamisage. Les petites eaux abandonnent par décantation de la pâte qui rentre en circulation, tandis que les eaux surnageantes sont utilisées pour le travail dans les défibreuses.

Dans ces conditions, la perte en fibre est négligeable.

Fabrication de la cellulose.

Le bois est déchiqueté à l'aide d'une machine à couteaux tournant à 200 tours.

Digitized by Google

En marche forcée, chaque appareil peut traiter 60 m³ par 24 heures, en absorbant 50 chevaux.

Le bois déchiqueté est pris par une chaîne à godets qui le déverse, après passage sur des tables à secousses, dans des chambres pouvant contenir 40 m³. On pioche pour remplir les lessiveurs dont les trémies de chargement sont au niveau du sol.

Pour préparer la lessive de bisulfite de chaux, on brûle dans des fours du soufre de Sicile. Le gaz sulfureux monte par tirage naturel dans un serpentin de 30 m. où il se refroidit et entre, par la partie inférieure, dans des cuves de 40 m. de hauteur, remplies de calcaire arrosé par une pluie d'eau. La lessive obtenue est recueillie dans des cuves en bois de 80 m³, où on la puise pour charger les lessiveurs.

La lessive obtenue marque 5° B. et contient 40 % de SO^2 libre et 20 à 22 % de SO^2 combiné.

Les appareils producteurs de lessive sont au nombre de trois.

Une 4e tour est destinée à absorber l'excès de gaz sulfureux provenant des appareils à bisulfite.

Les lessiveurs sont, en raélité, des autoclaves dont la paroi est constituée, de l'extérieur à l'intérieur, par une feuille de tôle, une couche de 2 cm. de ciment, une couche de briques vitrifiées de 10 cm., une deuxième couche de ciment de 3 cm., enfin une nouvelle couche de briques.

Les joints sont refaits tous les mois, c'est-à-dire après 20 cuissons environ.

Il y a trois lessiveurs, l'un de 30 m³ pour 7.600 kgs, le second de 23 m³ pour 5.800 kgs et le troisième de 21 m³ pour 5.200 kgs de pâte.

Le gueulard a 45 cm. et le chargement de 30 m³ dure une heure. On tamponne alors les ouvertures de chargement et de sortie et l'on procède aux diverses opérations constituant la cuisson.

1° Etuvage ; on chauffe à 110° et on fait le vide.

2° Admission de lessive, 70 m³ pour 30 m³ de bois, ce qui demande 2 h. ½.

3° Mise en pression. On chauffe doucement pour atteindre 130°, sans jamais dépasser 140°, ce qui correspond à 3,5-4,5 atmosphères.

Selon les pâtes la durée de cuisson varie de 12 à 24 heures. On ferme alors l'arrivée de vapeur et on abandonne 6 à 10 heures, suivant la durée de la mise en pression.

L'acide sulfureux qui se dégage au cours de ces opérations donne une surpression. On le laisse échapper dans une tour de récupération, ce qui demande 3 heures à 3 h. ½ pendant l'hiver et 6 heures pendant l'été. On fait ensuite écouler le liquide et on procède au lavage.

On fait arriver de l'eau par la partie supérieure de l'appareil, opération qui demande 2 heures. Quand on a atteint 30°, on commence la vidange, en laissant d'abord écouler l'eau, puis en forçant la masse à sortir de l'appareil en injectant, avec 2 pisseurs, de l'eau à 20 kgs de pression, ce qui exige en tout 1 à 2 heures.

La masse se rend dans une fosse pouvant contenir 10.000 kgs de matière ; on lave à l'eau, puis on fait passer la pâte dans des danseurs-trieurs, cylindres en toile métallique dont les mailles ont une surface de 2 mm. 1/4, et animés d'une vitesse de 500 tours à la minute. Les parties refusées retournent au raffineur et la pâte épurée est apte à subir le blanchiment.

Blanchiment de la pâte.

Dans le traitement au bisulfite, toutes les substances du tissu ligneux autres que la cellulose ont été solubilisées.

Pour blanchir cette cellulose on emploie une solution d'hypochlorite de soude préparée au moyen de l'appareil Corbin, par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium à 25 gr. par litre, soit 2°,3 B. Bien que le même liquide serve indéfiniment, la perte en sel est évaluée à 20 kgs pour 1.000 kgs de pâte traitée.

L'appareil Corbin est à électrodes bipolaires, chaque électrode se composant d'une lame de platine pesant environ 120 gr., sertie dans un cadre en ébonite ou autre matière analogue.

Chaque appareil exige 13 plaques semblables représentant un capital de 5 à 6.000 francs.

Digitized by Google

Il y a en tout 6 appareils absorbant chacun 120 volts et 150 ampères. Les cadres portant les électrodes sont assujettis dans une caisse constituant l'électrolyseur.

Le liquide circule d'une façon continue; il sort d'un récipient, arrive dans l'électrolyseur, puis passe dans un réfrigérant composé d'une série de tuyaux en verre immergés dans un bac à circulation d'eau froide. De là, il est dirigé dans une pile où il se trouve en contact avec la pâte de bois chimique. Les piles ont 2 m. de diamètre, 1 m. de hauteur, 5 m. de longueur; elles contiennent 750 kgs de pâte.

L'écoulement continu est produit à l'aide d'un tambour qui puise le liquide dans la pile et l'envoie dans un bac à double fond, faisant office de filtre, d'où il est remonté par une pompe dans le premier réservoir.

Lorsque la pâte est suffisamment blanchie on l'évacue dans un réservoir où elle s'égoutte. On a ainsi de la cellulose sensiblement pure. Le liquide de blanchiment contient 1 gr. 5 de chlore actif par litre.

Il y a 4 piles pouvant blanchir 3.500 kgs de pâte par jour.

Fabrication du papier.

Le mélange des matières destinées à former le papier se fait dans des piles pouvant fournir chacune les éléments de 500 kgs de papier sec.

En général on emploie 30 à 40 % de cellulose et 30 à 50 % de pâte de bois. On charge avec 10 à 15 % de kaolin, de talc, etc., puis on ajoute, s'il y a lieu, des matières colorantes.

Pour le papier à journaux, on met seulement 20 % de cellulose.

La pâte raffinée est dirigée dans des grandes cuves munies d'agitateurs d'où une roue à godets la verse sur la machine. Suivant l'épaisseur que l'on veut donner au papier, on règle la distribution de la pâte et la vitesse de la machine (30 à 80 m. par minute).

Elle passe successivement sur la table à secousses, puis sur les caisses aspirantes où elle s'égoutte ; la feuille obtenue est pressée à la presse humide, puis séchée sur des cylindres à vapeur.

Pendant qu'elle est encore humide, la feuille est bordée par des filets d'eau injectée sous pression.

Le papier est ensuite coupé, mouillé et passé à la calandre.

Il y a six machines à papier.

L'usine, qui occupe 450 ouvriers, produit en moyenne, par mois, 1.000.000 de kgs de papier, 500.000 kgs de cellulose et 500.000 kgs de pâte de bois mécanique.

Cet établissement, dû à l'initiative de M. BERGÈS, constitue un des exemples les plus intéressants de l'utilisation des forces motrices naturelles.

En terminant il nous reste à exprimer notre reconnaissance à MM. les Industriels qui ont bien voulu nous autoriser à visiter des établissements d'un si grand intérêt et à remercier MM. les Directeurs, Ingénieurs et Chefs de service pour leur bienveillant accueil.

BIBLIOGRAPHIE

Les Jardins de la Médecine, par le Dr F. HELME. Lib. VIGOT Frères, Paris. (1907).

Conformément à son titre, « Les Jardins de la Médecine », ce livre est un recueil d'études qui, toutes, de près ou de loin, se rattachent à l'art médical. Ici, de l'Histoire : « La sinusite maxillaire de Louis XIV, Apothicaires et pharmaciens, les Paysans au Moyen Age, Diderot médecin, Voyages de Montaigne aux Eaux, la Maladie et le testament de Jean-Jacques Rousseau », etc. Là, de la sociologie et de la psychologie : « L'évolution du féminisme, Essai sur l'Amour, Impressions d'Allemagne », etc. Ailleurs encore, des portraits et des figurines : « Trousseau, Bretonneau, Potain, Hanol, Péan, Sappey, Girode, Charcot », le fantaisiste « Dr Gruby, le Dr Hamon, médecin de Port-Royal », etc.

En résumé, c'est la floraison que l'auteur a rassemblée de son mieux, afin de plaire au lecteur. Souhaitons, pour parler comme Montaigne, qu'il reçoive la gerbe de même visage qu'il a reçu chaque fleurette séparément. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

LA CHIMIE DES PARFUMS EN 1906

PAR M. PAUL JEANCARD,
Ingénieur des Arts et Manufactures

et M. CONRAD SATIE,
Chef du Laboratoire de Recherches de la maison JEANCARD fils et Cie

---

Depuis 1903, nous passons ici en revue [1] les principaux travaux publiés sur les parfums, en les groupant suivant leur ordre logique: méthodes d'analyse, histoire chimique des constituants, histoire des essences. Il conviendrait certes d'ajouter deux autres chapitres: l'un relatif à l'étude des destinées des parfums dans l'organisme, problème peu étudié mais d'un grand intérêt pour les emplois possibles des matières premières de parfumerie. L'autre chapitre comprendrait les produits synthétiques et artificiels; mais sur ce sujet, ne pouvant révèler certains secrets de fabrication, on serait obligé de passer sous silence les seules choses vraiment intéressantes.

Nous divisons l'histoire des essences en deux parties. Dans la première, nous groupons les faits relatifs aux procédés d'extraction et à la formation des essences dans les végétaux. Dans la deuxième, nous résumons les travaux récents sur la plupart des essences.

I. — MÉTHODES D'ANALYSE.

Le chapitre relatif aux analyses proprement dites est certainement celui de la chimie des parfums qui reste le plus stationnaire. Les méthodes d'analyse ne pouvant être solidement établies que le jour où l'on connaîtra les propriétés d'un très grand nombre de constituants d'essences. Certes, il y aurait intérêt à pouvoir, sur peu de substance, opérer avec certitude une séparation des constituants par fonctions chimiques. Les indices de saponification avant et après acétylation nous permettent de déterminer la teneur en alcools libres et combinés. Mais les chiffres trouvés ne répondent pas toujours à la réalité par suite de la présence d'aldéhydes ou d'alcools tertiaires.

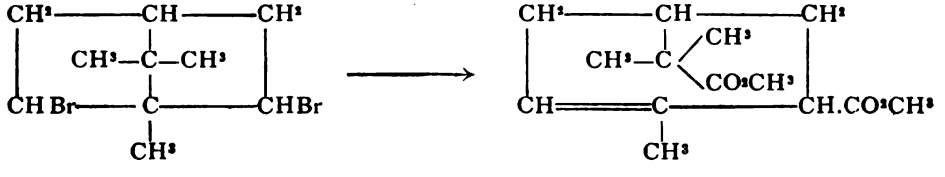
Par des recherches poursuivies pendant de longs mois, MM. VON SODEN et TREFF ont pu reconnaître que l'essence de rose contient environ 1 % d'eugénol. Mais aucune méthode analytique, au sens propre du mot, ne permettrait d'étudier les variations de la teneur en phénols dans l'essence de rose.

Actuellement, les méthodes analytiques donnent certes des indications utiles et indispensables, mais cependant insuffisantes. Leurs données ont souvent besoin d'être précisées par des opérations assez longues et coûteuses, telles que par exemple des fractionnements sur au moins une centaine de grammes d'essence.

II. — ETUDE CHIMIQUE DES CONSTITUANTS.

1° *Terpènes et sesquiterpènes.*

Pinène. — M. GODLEVSKY, en abandonnant pendant des temps variables du bromure de pinène, de l'anhydride acétique et de l'acétate d'argent, a obtenu du pinol, du sobrérol éthérifié et du carvéol.



Carlinène. — M. SEMMLER a extrait de l'essence de *Carlina acaulis* un nouveau

1. *R. G. C.*, **1906, 9**, 117.

Digitized by Google

sesquiterpène $C^{15}H^{24}$, auquel il a donné le nom de carlinène. Ce carbure bout à 140° s. 20 mm. et a un poids spécifique de 0,8733 à 23°.

2° *Alcools.*

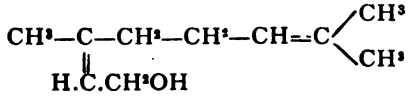
Nérol. — Le nérol fut découvert en 1901 par MM. Hesse et Zeitschel. Des doutes furent émis sur l'existence de cet alcool que certains considéraient comme un mélange de géraniol et de terpinéol. Depuis cette époque, un grand nombre de travaux ont été publiés au sujet du nérol, et en 1906 M. Zeitschel et MM. H. von Soden et Treff ont réuni une série de faits qui ne laissent aucun doute sur son individualité.

Le nérol constitue un liquide à odeur de roses fraîches, bouillant à 124-125° s. 25 mm. C'est un alcool primaire ne se combinant pas au chlorure de calcium, ce qui le distingue du géraniol.

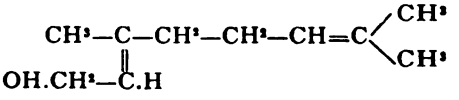
On peut l'obtenir synthétiquement ou l'extraire de l'essence de petit-grain. La synthèse s'effectue en chauffant à l'ébullition pendant 8 à 10 heures du linalol avec son poids d'anhydride acétique. Le traitement par l'anhydride phtalique permet d'isoler les alcools des terpènes. Deux à trois traitements au chlorure de calcium permettent de séparer le nérol du géraniol. Le rendement en nérol est de 12 % du poids du linalol mis en œuvre.

L'identité du nérol naturel et du nérol synthétique a été établie par la comparaison des constantes des deux produits purifiés par l'intermédiaire du phényluréthane.

Le nérol et le géraniol sont deux isomères géométriques :

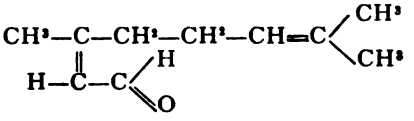


Nérol

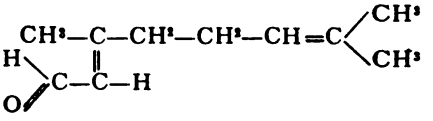


Géraniol

Par oxydation, le nérol et le géraniol fournissent respectivement le citral *b* et le citral *a* :



Citral *b*



Citral *a*

Pinocarvéol. — M. O. Wallach a obtenu le pinocarvéol en traitant un mélange de pinylamine et de nitrite de soude par l'acide acétique. Les chimistes de la Maison Schimmel ont isolé des dernières portions de l'essence d'*Eucalyptus globulus* un alcool ayant des propriétés identiques à celles du pinocarvéol.

Le pinocarvéol, par oxydation, se transforme en pinocarvone.

Myrténol. — Cet alcool a été extrait des dernières portions de l'essence de myrte, par MM. von Soden et Treff. Le myrténol $C^{10}H^{18}O$ est un liquide épais, à odeur de myrte, bouillant à 220°. Le myrténol est un alcool primaire.

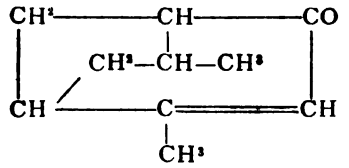
Gonystylol. — M. Eyken a extrait de l'essence de *Gonystylus miquelianus* un alcool sesquiterpénique, le gonystylol, fusible à 82°. Cet alcool se déshydrate sous l'action de l'acide formique et donne naissance à un sesquiterpène, le gonystylène, paraissant contenir deux doubles liaisons.

3° *Cétones.*

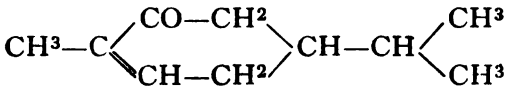
Umbellulone. — En 1894, MM. Power et Lees avaient extrait une cétone de l'essence de Laurier californien, *Umbellularia Californica*. Cette cétone, l'umbellulone $C^{10}H^{14}O$, constitue un liquide à odeur de menthe, bouillant à 218° et d'un poids spécifique de 0,9584.

M. Tutin a repris l'étude de l'umbellulone et a obtenu par oxydation l'acide umbellulonique fusible à 102° et l'acide umbellularique. D'après ce savant, la constitution de l'umbellulone serait la suivante :

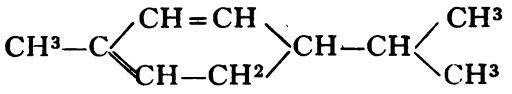
Digitized by Google



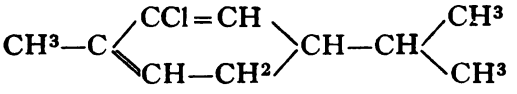
Menthone. — MM. HARRIES et JOHNSON ont pu passer de la Δ-6-menthone-2 :



à l'α-phellandrène :



On sait que la réduction de l'hydro-bromo-carvone fournit la Δ-6-menthone-2. Celle-ci, traitée par le perchlorure de phosphore fournit deux dérivés chlorés $C^{10}H^{16}Cl^2$ et $C^{10}H^{15}Cl$. Le dérivé dichloré peut être transformé en chlorophellandrène :



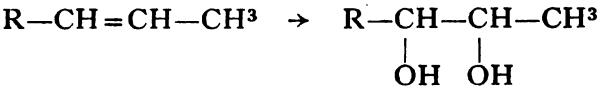
par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique au moyen de la quinoléine. Il suffit de traiter ensuite le chlorophellandrène par le zinc pour le transformer en phellandrène, caractérisé par son point d'ébullition et son nitrosite.

Muscone. — M. WALBAUM a isolé du musc naturel une cétone $C^{16}H^{30}O$, à laquelle il a donné le nom de muscone.

4° *Phénols et éthers phénoliques.*

Il y a déjà plusieurs années que M. BALBIANO, en collaboration de MM. NARDACCI, TONAZZI, PAOLINI, LUZZI, BERNARDINI, CICELLI, MAMMOLA, VESPIGNANI, poursuit ses recherches en vue de distinguer les chaînes propényliques des chaînes allyliques. Ces savants viennent de publier toute une série de recherches concernant l'eugénol, l'anéthol, le safrol, l'asarone, l'apiol et leurs isomères.

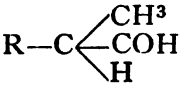
Le réactif employé est une solution aqueuse saturée d'acétate mercurique. Si la chaîne est propylénique, il y a dépôt de mercure et formation de glycol dans la chaîne :



Si la chaîne est allylique, on obtient un produit d'addition :

$$R.C^3H^5.Hg.C^2H^3O^2$$

Dans le cas d'une chaîne propylénique, il peut y avoir perte d'une molécule d'eau et formation d'un aldéhyde du type $R.CH^2.CH^2.COH$. Il suffit pour opérer cette transformation de chauffer les glycols avec un peu de chlorure de zinc. Ces aldéhydes doivent être différents de ceux obtenus par M. BOUGAULT :



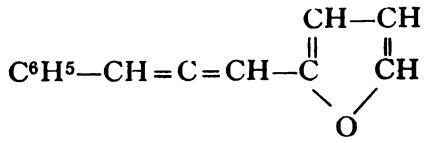
L'anéthol, l'iso-safrol, le méthyl-eugénol, l'iso-apiol ont fourni des glycols. Leurs isomères, des composés d'addition.

Digitized by Google

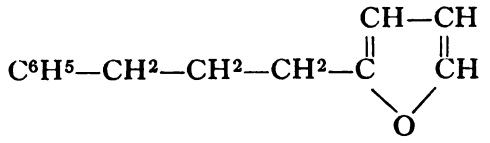
5° *Oxydes.*

Oxyde de Carline. — M. SEMMLER a rencontré comme élément principal de l'essence de *Carlina acaulis,* un oxyde $C^{13}H^{10}O$, auquel il a donné le nom d'oxyde de carline. Ce corps est un liquide inactif sur la lumière polarisée, bouillant à 167° s. 20 mm.

L'oxyde de carline serait un phényl-furfurylallène :



Réduit, il se transforme en dérivé tétrahydrogéné $C^{13}H^{14}O$ (phényl-3-furfurylpropane):



que M. SEMMLER a obtenu synthétiquement par condensation de l'acétophénone et du furfurol et réduction du produit de condensation.

Comme le font remarquer judicieusement les chimistes de la Maison SCHIMMEL, le furfurol trouvé dans certaines essences pourrait provenir de combinaisons semblables à celles de l'oxyde de carline.

III. — LES ESSENCES.

1° *Formation des essences et procédés d'extraction des parfums.*

Ainsi que nous l'avons souvent écrit, les problèmes relatifs aux procédés d'extraction des parfums sont intimement liés à ceux de la formation des huiles essentielles dans les végétaux. Les procédés d'extraction ne seront réellement rationnels que le jour où l'on connaîtra exactement sous quelles formes se trouvent dans les divers organes de la plante les différents constituants des huiles essentielles et les rapports de celles-ci avec les principes immédiats des cellules végétales. Ce que les anciens parfumeurs appelaient le « *parfum* » d'une fleur, d'une feuille, d'une graine, ne se présente plus actuellement à nous avec cette unité. Le développement de nos connaissances scientifiques nous a montré que le « *parfum* » est la résultante du mélange d'un nombre plus ou moins grand de carbures, d'alcools, de cétones, etc. Ces constituants se trouvant dans la plante soit à l'état libre, soit sous forme de complexes (Glucosides ou autres), il s'ensuit que pour obtenir le maximum de rendement (en quantité et en qualité) il est indispensable de posséder une connaissance exacte des états des divers constituants dans la fleur, la feuille, la racine, etc.

La plante se présentant à nous comme un éternel devenir, les quantités et qualités des essences obtenues aux différents stades de la vie de la plante pourront présenter des différences considérables. L'étude de la formation des constituants se trouve ainsi subordonnée, dans une certaine mesure, à l'action du milieu extérieur. Nous diviserons les facteurs extérieurs en deux classes : influences climatologiques et influences dues au sol et à la culture.

Si nous subissons les premières, il est malaisé d'en faire la nomenclature complète. Les plantes, avec un petit nombre de matériaux, parviennent à construire des édifices remarquables par leur complexité, tant interne qu'externe, et cela grâce à des agents catalytiques remarquables à peine entrevus.

Les difficultés du problème ne doivent pas nous empêcher d'en envisager certains facteurs. Ainsi, dans les études que nous poursuivons depuis plusieurs

Digitized by Google

années sur les influences des variations atmosphériques sur la composition de quelques essences, nous sommes arrivés à formuler les deux lois suivantes :

1° Le rendement en néroli varie en raison inverse de l'état hygrométrique des cinq premiers mois de l'année.

2° A un abaissement de la température de la nuit correspond toujours une diminution de la teneur en alcools ; pour les essences de néroli et de petit-grain, cette diminution est compensée par une augmentation relative de la teneur des alcools éthérifiés; cette diminution porte uniquement sur le géraniol pour le géranium, la formation du citronellol se trouvant plutôt favorisée.

Dans le même ordre d'idées, M. BIRCKENSTOCK a publié[1] des observations sur l'influence de l'époque de la distillation et de l'hybridation sur la composition de quelques essences. La rue de France contient surtout de la méthylnonylcétone; celle d'Algérie, de la méthylheptylcétone. Mais la distillation de la rue d'Algérie, en automne, fournit une essence de mêmes caractères que celle de France.

Pour le romarin, le pinène gauche serait abondant dans les essences de printemps, et le pinène droit dans celles d'automne.

M. BIRCKENSTOCK classe les différentes espèces d'aspic en six groupes constituant des termes de passage du type aspic vrai de l'Ardèche au type « lavandin » le plus rapproché de la lavande. Il existe par suite un passage progressif de l'aspic à la lavande aussi bien par les caractères extérieurs de la plante que par les constantes physico-chimiques des essences.

A ce sujet, nous nous permettrons de rappeler les conclusions que nous avions tirées, en 1904, de la comparaison d'essences de néroli et de petit-grain distillées en mai-juin et en décembre-janvier :

« De juin à janvier, le poids spécifique, la viscosité et l'indice de saponification augmentent; le pouvoir rotatoire devient de plus en plus lévogyre; la solubilité et la teneur en alcools libres diminuent. A cette augmentation de la viscosité correspond une augmentation de la teneur en paraffines.

« De janvier à juin, les variations se font dans l'ordre inverse ; le poids spécifique, la viscosité et l'indice de saponification diminuent; le pouvoir rotatoire tend vers 0; la solubilité augmente; ainsi que la teneur en alcools libres. Si bien que de janvier à juin, les constantes de l'essence de petit-grain tendent, toutes proportions gardées, vers celles du néroli. »

Les travaux de M. BIRCKENSTOCK ainsi que les nôtres montrent l'importance de l'époque de la distillation, et par suite les influences climatologiques sur la composition des essences et en particulier sur les essences de rue, romarin, aspic, lavande, néroli, petit-grain, géranium.

La nature du sol et les modes de culture sont également deux facteurs très importants du milieu extérieur sur la composition des essences. Nous ne possédons pas encore d'études systématiques sérieuses dans ce sens. Nous noterons des essais rapportés par M. ZACHAREWICZ au sujet de la lavande.

En employant le mélange suivant :

nitrate de soude	20 kgs
chlorure de potassium	20 kgs
superphosphate de chaux	60 kgs

à raison de 500 kgs à l'hectare, on a obtenu les résultats suivants :

	Avec engrais	Sans engrais
Plantes à l'hectare	3.500 kgs	2.000 kgs
Essence à l'hectare	28 kgs	12 kgs

A un autre point de vue, M. GRAVERAUX a cherché à augmenter la quantité de fleurs et par suite la quantité d'essence en procédant par croisement. En croisant le rosier de Damas (*Rosa damascena* employé en Bulgarie pour l'obtention de l'essence de roses) avec le « *Général Jacqueminot* » et fécondant par le rosier

1. *Moniteur scientifique* du Docteur QUESNEVILLE, 1906, page 352.

Digitized by Google

rugueux (*Rosa rugosa,* arbuste vigoureux de l'Asie), M. GRAVERAUX a obtenu le rosier à parfum de l'Hay. Un pied de cette variété produit 800 gr. de fleurs et le rendement en essence serait supérieur au rendement ordinaire.

On voit par ce résumé succinct que les influences du milieu extérieur sur la formation des huiles essentielles sont de la plus grande importance, quoique nous ne fassions guère actuellement que d'en soupçonner les actions multiples.

2° *Constantes et composition des essences.*

Achillea nobilis. — Le genre Achillée (*Achillea L.*) de la famille des Composées-Tubuliflores, renferme des herbes vivaces à odeur forte et aromatique. Elles sont répandues dans les régions froides et tempérées de l'Europe, de l'Asie et de l'Afrique.

Les différentes espèces de ce genre fournissent des essences diverses : essence de millefeuille commune, essence d'Iva, etc.

En 1835, BLEY avait obtenu, par la distillation à la vapeur d'eau de l'*Achillea nobilis,* les rendements suivants :

fleurs sèches	0,24 %
herbes sèches	0,26 %
semences	0,19 %

Depuis cette époque, on ne possédait que de rares données sur les caractéristiques de ces essences. M. P. ECHTERMEYER vient de publier la première partie de ses travaux concernant l'essence obtenue par distillation de l'herbe florissante.

L'essence d'*Achillea nobilis* constitue un liquide vert jaunâtre, doué d'une forte odeur camphrée et d'une saveur très amère. L'essence étudiée avait les constantes suivantes:

Poids spécifique à 15°	0,9363
Pouvoir rotatoire	lévogyre
Indice de saponification	52
Indice de saponification après acétylation	99

Cette essence qui distille entre 170 et 269°, à la pression ordinaire ne paraît contenir ni aldéhydes, ni cétones, ni cinéol. Les constituants caractérisés sont : le bornéol et les acides formique et acétique. On a constaté la présence d'un corps à fonction phénolique, à odeur de thym, mais en trop faible quantité pour permettre d'en déterminer la nature.

Backlousia citriodora. — Le *Backlousia citriodora* F. v. MULLER, famille des Myrtacées-eucalyptus, est un arbre originaire de l'Australie et de l'Archipel indien. La distillation des feuilles fournit 4 % d'essence.

Voici les analyses publiées sur cette essence

		MM. UMNEY et BENNETT	Maison SCHIMMEL
Poids spécifique à 15°		0,8930 à 0,8960	0,8996
Pouvoir rotatoire		0	0
Aldéhydes (citral) p. %		94 à 95	96,5 à 97
Solubilité	Alcool 70 %	0,5 à 3	
	Alcool 60 %		9

Berce. — *L'Heracleum spondylium* L (appelé vulgairement berce, brancursine, panais de vache, achante d'Allemagne) est une plante herbacée de la famille des Ombellifères. On le rencontre dans les bois humides. MM. les chimistes de la Maison SCHIMMEL ont distillé l'ombelle sèche, sans les fruits de l'*Heracleum spondylium* d'une part, et les fruits de l'*Heracleum giganteum* L., ce qui a fourni les chiffres suivants:

Digitized by Google

ESSENCES	REMARQUES	POIDS SPÉCIFIQUE à 15°	POUVOIR ROTATOIRE	INDICES DE SAPONIFICATION		CONSTITUANTS ET OBSERVATIONS	AUTEURS DES TRAVAUX
				Avant acétylation	Après acétylation		
Achillea nobilis		0.9363	lévogyre	52	99	Bornéol, acides formique et acétique	Echtermeyer
Cèdre.....	Bois de Haïti	0.9612	— 14°.58	5	64	Acidité = 2.7	Schimmel et Cie
Champaca....	Essence de fleurs	0.8861	— 11°.10	31.6	150.1	Acidité = 10.	»
Coriandre . .	Leptospernum Liversidger	0.870 à 0.885	+8° à +15°	4 à 23		Soluble dans 2 à 3 parties d'alcool à 70°	»
Leptospernum.	Essence de Calamintha	0.8895	+ 9°			Citral 35 °/o ; Géraniol 9.74 °/o; Acétate de géranyle 5.35 °/o; pinène. d. 25 °/o	Baker et Smith
Marjolaine....	Nepeta Clairv	0.9263	+6°.49	13		La calaminthone de Genvresse serait un mélange de pulégone et de menthone. l.	Schimmel et Cie
Menthe.....	Distillée à Barrême (Basses-Alpes)	0.9198	— 9°.16			Menthone 3.9 °/o — Menthol total 48.9 °/o — Menthol combiné 10.2 °/o	»
Origan	Origan de Crête						
Panais.....	de Pastinaca sativa L	0.9386				Phénols 41 °/o — Cédrol 5 °/o.	»
»	Fruits desséchés	0.8736	— 0° 9	245	276	Acidité = 4.4 — Rendements °/o 1.47	»
»	Ombelles desséchées	1.0168	— 0° 50	67.1	86.2	» 4.2 — » 0.30	»
»	Racines desséchées	1.0765	— 0°.10	16 5	33.7	» 3.9 — » 0.35	»
Persea gratissima.....	Distillée à Cannes	0.958	+2°.22	4	18.9	Méthylchavicol (constituant principal). Pinène d. Paraffines	»
Portugal.....	Essence d'oranges douces	0 848 à 0.853	+95° à +98° à 20			Résidu de l'évaporation 2 à 4 °/o	»
Rose	Rose d'Allemagne	0.8444 à 35°	— 0°.35	9.5	178.8	Acidité 4.3 — point de solidification 30°.8; stéaroptène 42 °/o.	»

Digitized by Google

	Heracleum spondylium (ombelle sèche sans les fruits)	*Heracleum giganteum* (fruits)
Rendement %	0,08	3,6
Poids spécifique	0,9273	0,8722
Pouvoir rotatoire	— 0°48	+ 1°44
Acidité	16,2	1,6
Indice d'éthers	148,6	288,3
Ind. de sap. après acétylation	195,9	314,2
Solubilité : alcool à 80 %	1,1	1,

Carlina acaulis. — La Carline acaule, de la famille des Composées-Carduacées, est une plante bisannuelle des montagnes du midi. La racine, qui est de la grosseur du pouce, fournit à la distillation 2 % d'essence. D'après les travaux récents de M. SEMMLER, le constituant principal est l'oxyde de carline $C^{13}H^{10}O$. Elle contient de petites quantités d'acide palmitique et 12 à 15 % d'un sesquiterpène, isolé pour la première fois, le carlinène.

Genévrier. — Le genévrier de Phénicie, *Juniperus phœnica,* croît en France, depuis les Cévennes jusqu'aux Alpes et est généralement appelé sabine. MM. UMNEY et BENNET ont les premiers montré les différences chimiques entre l'essence de *Juniperus phœnica* et celle de la vraie sabine, *Juniperus sabina.* Les travaux de M. RODIÉ, exécutés sur des essences obtenues avec des plantes choisies avec soin, ont confirmé ces conclusions.

M. RODIÉ a trouvé dans l'essence du génévrier de Phénicie 90 % de pinène, très peu de camphène et une quantité excessivement faible de phellandrène.

Gonystylus Miquelianus. — Cette essence, extraite du vieux bois par M. EYKEN, est cristalline, fusible à 66-68°. Elle bout de 280° à 290°. Elle contiendrait un alcool sesquiterpènique auquel l'auteur a donné le nom de gonystylol.

Kajoe garoe. — Le *Kajoe garoe* est un bois odorant de la Nouvelle-Guinée, d'origine botanique inconnue. Par distillation à la vapeur d'eau, on obtient 1,3 % d'une essence, verte, épaisse, contenant du gayol. (M. EYKEN.)

Ocotea usambarensis. — Le genre des Ocotées (famille des Lauracées) est constitué par plus de cent espèces d'arbres et arbustes propres aux régions tropicales de l'Afrique et de l'Amérique.

MM. SCHMIDT et WEILINGER ont étudié l'essence extraite de l'écorce de l'*Ocotea usambarensis* Engl. La composition de cette essence serait la suivante :

Aldéhyde myristinique	1 %
Cinéol	40
Terpinéol	40
Sesquiterpène $C^{15}H^{24}$	10
Ethers	4
Cétones et terpènes	traces

Pittosporum undulatum. — MM. POWER et TUTIN ont caractérisé les corps suivants dans l'essence de fruits :

Pinène *d*	4 %
Limonène *d*	75
Ethers formique, valérique	faible quantité
Sesquiterpène	15 %
Acide palmitique	traces
Phénols	»
Acide salicylique	faible quantité

Le tableau ci-contre donne les constantes des principales essences étudiées en 1906.

Digitized by Google

Sur le dosage du silicium dans les ferrosiliciums

Réponse à l'article de M. JOUVE, publié dans la R. G. C. *N° 4 du 24 février 1907*

PAR EM. JABOULAY,
Chef de laboratoire de la Société Electrométallurgique d'Ugine.

J'ai appris par le récent article de M. JOUVE qu'il a signalé en 1902 l'insuffisance de l'évaporation au bain-marie pour insolubiliser la silice. N'étant pas encore abonné à la Revue à cette époque, je n'ai pas eu connaissance de ses travaux. S'il en avait été autrement, en rédigeant mon article j'aurais montré la non-efficacité du moyen proposé par cet auteur c'est-à-dire le chauffage à 125-130° au moins. Si j'ai mentionné seulement les résultats obtenus en chauffant au bain de vapeur, c'était pour qu'on ne puisse m'opposer que la silice que je retrouvais dans les filtrats provenait d'un silicate alcalin reformé par un chauffage trop fort. Or, quelle que soit la température à laquelle on porte la masse après la dessiccation, on ne peut obtenir toute la silice présente par une seule opération. Les anciens auteurs indiquaient diverses températures voisines de 100°, M. JOUVE indique 125-130 au moins, ce qui fournit des résultats peu différents des anciens, son travail est donc tout différent du mien qui montre la nécessité d'une 2e évaporation. Ce fait a été confirmé depuis par des centaines d'analyses exécutées chez nous et chez nos clients.

Tous nos dosages de silicium dans les ferrosiliciums étaient, au moment ou j'ai publié mon article précédent, et sont encore effectués en faisant les évaporations sur des bains de sable chauffés vers 200°. J'ai fait beaucoup d'essais pour supprimer la 2e évaporation et j'ai eu le regret de ne pouvoir réussir.

La méthode fondée sur l'insolubilisation de la silice dans l'acide azotique quadrihydraté bouillant est malheureusement impuissante aussi, car il reste des quantités très appréciables de silice en solution. De plus l'acide azotique bouillant et ses vapeurs attaquent très sensiblement la capsule et l'entonnoir en verre employé, de sorte que malgré la silice ainsi introduite, les résultats sont encore faibles et très variables. En évaporant les filtrats provenant de la séparation de la silice, obtenue par cette méthode, et en ajoutant les poids de la silice ainsi trouvée aux précédents, les résultats sont beaucoup trop élevés et variables comme précédemment. Ces erreurs sont évidemment d'autant plus sensibles que l'on a opéré sur un poids plus faible de ferrosilicium. Or, la méthode de M. JOUVE exige que l'opération soit effectuée sur un poids assez faible.

En ce qui concerne la détérioration des creusets en platine par la flamme de l'acétylène, je suis tout à fait du même avis que M. JOUVE, mais comme nous les chauffons exclusivement à l'alcool au moyen de brûleurs BARTHEL, nous n'avons pas cet inconvénient.

Je dois faire remarquer à M. JOUVE que si le carbonate de soude est relativement peu fusible, il n'en est pas de même du mélange de ce produit avec l'azotate de potasse préparé dans les proportions que j'ai indiquées dans mon article précédent. Ce mélange attaque très rapidement les ferrosiliciums de toutes teneurs. Lorsqu'il s'agit d'alliages à 25 % de silicium et au-dessous, la masse reste pâteuse mais ceci n'a aucune importance puisque l'attaque est complète. A défaut de creusets en platine qui doivent être assez spacieux (ceux que nous employons ont 52 mm. de diamètre et 57 mm. de hauteur) le mode d'attaque dans des creusets en nickel ou ferronickel indiqué par M. JOUVE donne d'excellents résultats mais à condition que la reprise soit faite avec de l'acide chlorhydrique et que les filtrats soient évaporés. Il en est de même pour la méthode au peroxyde de sodium, mais je dois signaler que ce produit est souvent peu homogène, de sorte que l'essai à blanc produit des résultats variables et par conséquent sans valeur. On peut maintenant se procurer dans le commerce ce produit à un état de pureté suffisant.

J'ai supprimé l'emploi de l'acide sulfurique que j'ajoutais aux filtrats avant la 2e évaporation dans le but de mieux insolubiliser la silice, car j'ai reconnu que son emploi n'offre pas d'avantages et rend l'opération désagréable.

Digitized by Google

Comme conclusion, je puis dire que les essais que j'ai faits spécialement pour contrôler les méthodes de M. JOUVE me permettent d'affirmer qu'elles sont inexactes et qu'elles ne permettent pas d'éviter les deux évaporations et les deux filtrations.

Le Camphre, les Terpènes et la synthèse du Camphre

PAR ANDRÉ DUBOSC.

La synthèse chimique du temps présent après avoir victorieusement parcouru en tous sens le domaine des matières colorantes cherche à obtenir aujourd'hui des matières organiques, ayant d'autres propriétés que le pouvoir tinctorial. Elle s'attache à reproduire les composés actifs des plantes médicinales, les principes odorants des végétaux et elle s'est aventurée, d'un pas lent mais sûr, dans l'obscur chaos de la chimie des terpènes, ce domaine, où selon la forte expression de WURTZ, tout était à faire.

« En cherchant une mine d'or, on trouve souvent un gisement de charbon dont l'exploitation n'est pas moins fructueuse », disait sagement LIEBIG ; si donc, jusqu'à ce jour, les terpènes n'ont point fourni matière à découvertes aussi importantes que celles de l'alizarine ou de l'indigo artificiels, cependant l'obtention de la vaniline, de l'ionone, du citral, du géraniol, la synthèse commerciale du camphre sont des résultats assez importants pour consoler les chercheurs qui n'ont pas encore pu isoler industriellement le caoutchouc artificiel.

Parmi ces beaux travaux, ceux qui ont trait au camphre présentent un intérêt tout particulier. Si le rêve de RASPAIL, qui voyait en lui le remède souverain, la panacée qui devait guérir tous les maux de l'humanité, ne s'est pas réalisé, il n'en est pas moins vrai que cette précieuse matière a pris non seulement au point de vue thérapeutique, mais bien plus encore au point de vue industriel, une importance qui va chaque jour grandissant. N'est-ce point le camphre qui, par l'abandon de Formose, le pays où il est le plus abondant, a payé, en grande partie, la rançon de guerre de la Chine au Japon ? N'est-ce point à lui que l'industrie est redevable d'une matière plastique nouvelle, le celluloïd de HYATT, dont les applications sont innombrables et dont les débouchés grandissent chaque jour. On conçoit donc que l'intérêt présenté par cette précieuse résine ait augmenté dans de grandes proportions, et qu'en dehors de l'attrait scientifique qu'en a toujours offert l'étude, les besoins industriels aient poussé de tous côtés à la recherche de sa synthèse. Si puissant cependant qu'ait été ce ressort économique, la chimie, sur le terrain des pures recherches s'est toujours passionnée pour ce corps singulier et subtil. Depuis LEMERY, KOSEGARTEN, SAUSSURE, LIEBIG, TROMSDORF, DUMAS, PELOUZE, jusqu'à BERTHELOT, KEKULÉ, von BAEYER, RIBAN, BOUVEAULT, BARBIER, LAFONT, BLANC, BREDT, BOUCHARDAT, WALLACH, HALLER, KOMPPA, BEHAL, BLAISE BALBIANO et OSSIAN ASCHAN, en passant par GERHARDT, par LAURENT, par DE MONGOLFIER, par PERKIN et par FRIEDEL, quel savant ne s'est point occupé du camphre et de ses innombrables dérivés ? Avec quelle science d'investigation, avec quelle patience avertie, n'ont-ils point abordé l'étude du délicat problème, accumulant les travaux et les observations innombrables, isolant enfin un grand nombre de faits nouveaux qui semblent faire des carbures terpèniques une série à part mais, rattachée cependant par des liens étroits à la série grasse et à la série aromatique. Sous ces multiples efforts, aussi bien la question de constitution intime, de structure du camphre s'est-elle élucidée que les principes de sa synthèse, en partant des terpènes, ont été posés. A côté de méthodes purement scientifiques de préparation, indiquées par BERTHELOT, par DE MONTGOLFIER, par RIBAN, par BOUCHARDAT et

Digitized by Google

LAFONT, par KACHLER et SPITZER, par MARSH et STOCKDALE, par WALLACH, par HALLER, par KOMPPA et par PERKIN junior, des procédés pratiques, permettant de créer l'industrie synthétique du camphre, ont vu le jour. Le nombre des brevets pris à ce sujet et que nous serons amenés à passer en revue est considérable, et si beaucoup ne présentent point de valeur industrielle, par contre ceux de SCHERING, de BEHAL, de PIEQUET et DUBOSC, permettent d'établir le camphre synthétique à un prix concurrençant le produit naturel.

Comme dit le bon LAFONTAINE :

« D'abord on s'y prit mal, puis un peu mieux, puis bien,
Puis enfin, il n'y manqua rien. »

On peut donc aujourd'hui, comme pour l'alizarine, comme pour l'indigo, considérer comme réalisée la synthèse industrielle du camphre.

Nulle étude ne fut plus délicate ni plus longue que celle de ce *fine chemical product*, mais aussi jamais matériaux plus abondants ne furent apportés à une pareille œuvre. La plupart sont dispersés au cours des Revues scientifiques de France et de l'étranger et malheureusement bon nombre n'ont point été traduits. A part le très intéressant livre d'OSSIAN ASCHAN, il ne semble pas qu'un travail ait été présenté, liant en faisceau solide, les diverses études publiées sur cet intéressant sujet. Tout ce qui a trait à la chimie du camphre et des terpènes est donc dispersé en un grand nombre d'ouvrages souvent peu faciles à consulter : en cherchant à réunir ces documents divers, en y joignant quelques observations personnelles, peut-être pourra-t-on rendre service aux chercheurs et aux curieux de l'avenir : c'est ce qui me fait tenter de résumer ici les résultats et les connaissances acquises, tant sur le camphre et sa synthèse, que sur les hydrocarbures dont il dérive, et sur ses propres dérivés.

Pour apporter de la clarté dans un tel sujet, il est nécessaire d'en indiquer nettement les divisions.

Après avoir résumé les vagues données historiques que l'on possède sur le camphre et sur les terpènes, nous nous occuperons du produit naturel, tant au point de vue de sa production, qu'à celui des méthodes d'exploitation, de récolte et de raffinage : nous joindrons à cet exposé divers renseignements économiques et commerciaux.

Nous étudierons ensuite la série terpènique, examinant successivement chaque type et cela en partant des carbures acétyléniques, que l'on peut considérer comme les carbures initiaux du camphre et des terpènes. Nous verrons ensuite tout ce que la littérature technique a publié relativement au camphre considéré comme corps chimique.

Nous terminerons enfin par l'analyse des divers travaux qui ont été faits, tant au point de vue purement scientifique, qu'au point de vue industriel, dans le but d'arriver à la synthèse du camphre.

HISTORIQUE

Si on ne connut le camphre en Europe que vers le VIe siècle, où les navigateurs de l'Inde l'importèrent à Byzance, il était en usage en Chine, comme parfum, bien antérieurement. D'après VILLON, le plus ancien document qui en parle, est un drame sanscrit « Le chariot de terre cuite » œuvre écrite entre le Ier et le IIe siècle de notre ère et traduite en 1876 par REGNAULT. Dans les Indes, au IVe siècle, les amants offraient aux courtisanes comme les plus précieux présents le camphre et le bétel : le Coran parle du camphre (§ 76, versets 5 et 6) et il place dans le Paradis une source qui est embaumée par le *Kajour*. Dans l'Europe occidentale, la légende veut que ce soit les Arabes, lors de l'invasion de l'Espagne et du Sud de la France, qui l'apportèrent : IMERN IKAIS en parle dans l'un de ses poèmes et au VIe siècle, le médecin AETIUS d'Amidia l'emploie en médecine. ISBRACK-BEN-AMAM, qui vivait au IXe siècle, le signale comme produit par l'archipel malais et MARCO-POLLO, au XIIIe siècle, en parle, au retour de ses fabuleux voyages comme utilisé en Chine. IBN BALOUCH, qui parcourut l'Orient vers le XIVe siècle dit qu'il était employé par les Arabes pour rafraîchir les boissons, le camphre

Digitized by Google

d'alors était le camphre dit de BARIN. En réalité, le camphre qui n'a été vulgarisé en Europe que vers le XIIe siècle, ne s'y répandit que vers le XVIIe, encore bien que jusqu'au XIXe siècle, il demeura une rareté pharmaceutique. LEMERY cependant en 1765 en commence l'étude et signale l'action des oxydants tandis que, en 1785, KOSEGARTEN isole le bornéol. Le camphre importé à cette époque venait du Japon soit par Venise, soit par l'intermédiaire des Hollandais, qui le raffinaient à l'aide de procédés tenus rigoureusement secrets. Ce n'est qu'à la suite des travaux de SAUSSURE, de LIEBIG et de DUMAS, pour ne citer que les noms de quelques savants en ayant fait l'étude, que l'on connaît sa constitution. En 1858, dans un travail magistral, BERTHELOT fixe la fonction du camphre, le classe dans la série des carbonyles, corps participant des propriétés des aldéhydes et des acétones, démontre que le bornéol est un alcool qui en dérive et enfin réalise le premier sa synthèse en partant du camphène. La voie qui devait conduire aux résultats d'aujourd'hui était ouverte.

Si les renseignements historiques sur le camphre sont rares, ils ne sont pas plus abondants sur son alcool, le bornéol, ou sur les terpènes, desquels on peut le dériver. HENDBURY (*Scientia paper*) dit simplement qu'à Bornéo, se trouve un camphre particulier dont on se sert pour embaumer les cadavres des chefs, c'est le bornéol.

A propos des terpènes, à peine trouve-t-on à citer quelques passages de PLINE le jeune.

Dans son livre XVI, chap. XI, il décrit ainsi le traitement de la gemme : « Le tœda (pin sauvage) fournit la poix liquide avec laquelle on enduit les navires et beaucoup d'autres choses. On l'obtient en petites pièces que l'on fait suer dans des fours entourés de feu extérieurement. Le premier liquide qui s'échappe (essence de térébenthine) coule comme de l'eau : on le nomme en Syrie, le *cédrium* ». Ailleurs il écrit encore (Livre XV, chap. VII) : « Si on fait du feu sous le vase qui contient de la résine de térébinthe (*pistachia terebenthina*), on peut condenser la vapeur qui s'élève dans un tissu de laine que l'on étend sur l'ouverture du vase. L'opération étant terminée, on exprime la laine ainsi imprégnée d'huile. C'est cette huile à laquelle on donne le nom de *Pissileon* ». Cette singulière préparation s'effectuait tout particulièrement dans la ville de Colophon, en Grèce, de là le nom de colophone ou colophane donné au résidu de la préparation de l'essence de térébenthine.

D'autre part, GIRARDIN prétend que les huiles volatiles avaient été dénommées « essences » par les anciens, en raison de ce qu'ils les considéraient comme contenant les parties essentielles de la plante. Au moyen âge, bien que l'essence, à partir de l'invention de la peinture à l'huile, devienne d'un usage presque courant, on n'en trouve mention que dans le livre de MARCUS GRŒCHUS, sur les eaux ardentes, encore bien que l'on attribue à ARNAUD DE VILLENEUVE, au XIIIe siècle, quelques perfectionnements dans sa préparation.

C'est à COLBERT que l'on doit l'importation en France du pin maritime et la création de l'industrie de l'essence de térébenthine : en 1638 il fit venir un groupe d'ouvriers suédois qui enseignèrent aux habitants du Jura les procédés de récolte de la gemme et d'extraction de l'essence. Lorsque BREMONTIER fixa les dunes des Landes en les plantant de pins maritimes, il vulgarisa en Gascogne la méthode de préparation des gemmes importée par les Suédois. Jusqu'au commencement du XIXe siècle, les terpènes et le principal corps de ce groupe n'avaient été l'objet d'aucune étude scientifique. TROMMSDORF et KINOT furent les premiers à l'entreprendre.

En 1804 KINOT opérait la combinaison de l'essence de térébenthine et de l'acide chlorhydrique et obtenait ainsi le camphre artificiel. En 1831 OPPERMANN, de Strasbourg, démontrait que le chlorhydrate de térébenthène de KINOT était susceptible de perdre son HCl sous l'influence de la chaux en régénérant un corps apte à se solidifier, le camphène.

On ignorait d'ailleurs la véritable nature de ces divers produits. OPPERMANN admettait 6 % d'oxygène dans le camphène, SAUSSURE, HATTON, LABILLARDIÈRE, HERMANN n'étaient pas plus précis. En 1832 DUMAS établit le premier que l'essence de térébenthine était un carbure d'hydrogène répondant à la formule équivalentaire

Digitized by Google

$C^{20}H^{16}$ et que son chlorhydrate, le camphre artificiel, avait pour formule $C^{20}H^{17}Cl$. DEVILLE, en 1840, étudia avec soin l'action sur l'essence de térébenthine des acides chlorhydrique, bromhydrique et sulfurique. BUCHNER, BOISSENOT et PERSOZ, BLANCHET et SELL, DUMAS et PELIGOT, WIGGERS remarquèrent la propriété qu'a la térébenthine de s'unir à l'eau pour former un composé oxygéné, le terpène, dont la fonction alcoolique a été démontrée par OPPENHEIM. Enfin en 1858, BERTHELOT, dont les études sur la térébenthine sont les plus complètes et les plus étendues, décrivit dans ses nombreux mémoires les modifications éprouvées sous l'influence des divers réactifs, il examina et fixa ses modifications isomériques, définit la corrélation qu'elle présente au point de vue rotatoire, avec ses divers dérivés, enfin présenta une théorie générale des carbures terpéniques.

Tous les résultats acquis aujourd'hui et qui ont permis, aussi bien la création des parfums artificiels dérivés des terpènes que la synthèse industrielle du camphre, sont les corollaires des travaux de BERTHELOT.

LE CAMPHRE NATUREL

Il paraît indéniable que le camphre naturel le plus anciennement connu est le camphre de Bornéo, fourni par le *Dryobalanops camphora* (Diptérocarpée), grand arbre qui croît surtout à Sumatra, par contre le camphre le plus répandu est celui de Chine ou du Japon, produit par le *Laurus camphora,* le laurier camphrier, un des plus beaux membres de la famille des Laurinées. Bien d'autres végétaux contiennent aussi du camphre, à côté de terpènes et d'huiles essentielles, tels sont le romarin, la lavande, la sauge, la matricaire, l'aunée, l'eucalyptus, la camomille, la menthe poulliot, la muscade, la tanaisie, le puligium et bien d'autres encore, dont nous donnerons plus loin un relevé complet. Mais au point de vue industriel, la plupart de ces camphres sont sans intérêt, soit qu'ils se présentent avec des caractères particuliers, soit qu'ils se trouvent dans les plantes en quantité trop faible pour mériter l'extraction.

Les seuls végétaux intéressants au point de vue de la production du camphre naturel sont sans contredit, le *Laurus camphora* ou camphrier et le *Dryobalanops* ou camphrier de Bornéo qui donne le bornéol aisément transformable en camphre par oxydation. Au point de vue d'anatomie et de biologie végétales, la formation du camphre ou du bornéol dans ces deux arbres est identique à celle des essences des résines, le camphre jouant le rôle de stéaroptène, l'huile de camphre ou le terpène le rôle d'éléoptène.

Les organes sécréteurs sont des cellules spéciales, bordant des cavités dont elles forment la paroi et où vient s'accumuler le produit de sécrétion .Dans les Laurinées et particulièrement dans le *Laurus camphora,* ces cellules se trouvent soit dans le parenchyme de la feuille, soit à la face supérieure, soit à l'intérieur de l'épicarde. Sous quelle forme les éléments hydrogénés et carbonés contenus dans l'atmosphère sont-ils assimilés par la feuille, dans quelles conditions cette absorption se fait-elle, quel rôle y joue l'influence de la lumière et de la chaleur ? Ce sont là autant de questions qui sont sensiblement restées sans réponse et il faudrait la sagacité d'un Aimé GIRARD pour élucider ce problème de chimie forestière. Si on admet les hypothèses posées par Isidore PIERRE, par BERTHELOT et ANDRÉ, si on les rapproche de certaines expériences de CHARABOT et de ses collaborateurs, il est probable que les principes immédiats élaborés par les feuilles cheminent dans l'arbre et y subissent des transformations, l'élimination de l'eau donnant des terpènes, l'oxydation, soit par autoaction, soit par l'air, donnant le camphre. Selon TSCHIRCH et SHIRHLAWA, ces transformations seraient variables dans les diverses parties de l'arbre, et HÉBERT et CHARABOT ont également observé que certaines plantes contenant des composés terpéniques sont susceptibles de les consommer dans l'obscurité, pour leur propre nourriture, en donnant des produits de transformation (*C. R.*, 6 février 1905). Les principes formés initialement dans la feuille, gagnent-ils le tronc pour y subir une première transformation dont la durée est fort longue, puis reviennent-ils s'oxyder dans la feuille pour retourner enfin, transformés en camphre et partiellement dissous dans les terpènes, jusqu'à la partie centrale ? Si on se reporte au travail que le professeur MAISCH a publié

Digitized by Google

en 1891, sur la culture du camphrier en Floride, on serait tenté de le croire, car ce savant a trouvé dans les feuilles jusqu'à 4 % de $C^{10}H^{16}O$. D'autre part, à Formose, l'extraction n'est guère pratiquée que sur les troncs, les racines et les maîtresses branches; les feuilles et les menus branchages sont rejetés, car, prétendent les indigènes, on n'en retire qu'une substance liquide, peu avantageuse pour la préparation du camphre solide. La même observation a été faite à Sumatra, à propos du *Dryobalanops*; en traitant un arbre jeune, on n'en retire que des substances liquides, seuls les vieux troncs fournissent le *Kappobarra* ou camphre solide de Matayan. Bien plus, dans de vieux *Dryobalanops camphora*, dans d'antiques *Dipterocarpus aromatica*, tels que l'on en rencontre encore sur la côte Nord-Ouest de Sumatra, à Lingel, à Labuan, on trouve le bornéol à l'état solide, en morceaux plus ou moins gros, condensés dans le tronc de l'arbre. En fendant en deux la souche, on obtient l'alcool, en fragments qui pèsent parfois 5 kgs.

En fait, les observations précises sur la formation du camphre dans le camphrier, manqueraient presque, sans l'étude qui a été faite à Ceylan, il y a quelques années, par M. David Hooper, sur des feuilles de *Laurus camphora*. Cinquante livres de feuilles fraîches, — provenant du jardin botanique d'Ootacamund, où le gouvernement anglais fait étudier la culture du camphrier en vue de l'acclimater aux Indes, — cinquante livres ont été soumises à la distillation aqueuse pendant six heures. Du liquide recueilli, on a séparé 248 gr. d'huile essentielle, soit environ 1 % de la matière première. Cette huile, d'une teinte jaunâtre, avait une densité de 0,9322 à + 15° centigrades et donnait une rotation de + 9°,4 dans un tube de 200 mm. Par distillation fractionnée, elle fournit une très petite quantité de liquide à + 160° et ne commence à bouillir régulièrement que vers 175°. Voici les proportions de liquides recueillis à différentes températures :

+ 180°	20,6 %
+ 185°	31 %
+ 190°	15,5 %
+ 195°	10,6 %
+ 200°	5,6 %
+ 205°	3,3 %
Résidu	8,6 %
	95,2 %

La perte, soit 4,8 %, était représentée par une certaine quantité de camphre que l'on recueillit dans le condenseur. Le résidu était solide à froid, de teinte jaunâtre et dégageant une forte odeur camphrée. On peut donc considérer que la perte était environ de 12,4 % de l'huile essentielle, soit de 1 millième du poids de feuilles mises en jeu. On pouvait en conclure que le camphre existait bien dans la feuille, mais en quantité infime. M. Hooper, ne se laissant pas décourager par ce minime résultat, pensa qu'en traitant des feuilles de camphrier poussant à une altitude moins haute — Ootacamund est à près de 2.200 mètres d'altitude — il aurait d'autres résultats. L'évènement démontrera la justesse de ses prévisions; dans son second essai, il employa des feuilles provenant d'arbres plantés à Maduvatam, sur le Milgirès, à 300 mètres plus bas qu'Ootacamund. Dans la distillation aqueuse, la quantité de camphre obtenue fut telle que le serpentin en fut obstrué, et pour 22 kgs de feuilles, on retira 62 gr. de carbonyle. Quant à l'huile essentielle, sa densité était de 0,9314 à + 15° et son pouvoir rotatoire de + 54° dans un tube de 200 mm. Voici, d'ailleurs, les proportions de liquide recueilli aux différentes températures:

+ 185°	13,3 %
+ 190°	20, %
+ 195°	15,5 %
+ 200°	20, %
Résidu	25, %
	95,8

La perte, soit de 4,2 % était due encore à la condensation d'une partie du camphre. L'huile essentielle contenait donc 29,2 % de camphre et le poids total con-

Digitized by Google

tenu dans 22 kilos de feuilles était de 91 gr. 2, soit de 0,41 %, rendement très appréciable. En dehors de ce renseignement précieux, les essais de M. HOOPER montraient quelle influence l'altitude a pour la formation du camphre dans le camphrier. Le carbonyle existe donc dans la feuille tout formé et à côté se trouvent les terpènes, qui constituent l'huile de camphre, pinène, phellandrène, dipentène. Malheureusement, le travail d'HOOPER n'indique en aucune façon la méthode de caractérisation qu'il a employée dans la diagnose des produits solides recueillis: il en indique seulement le caractère solide, sans même dire le point de fusion. S'y trouvait-il du bornéol? Cela est fort probable! L'hypothèse hardie posée, il y a quelque cinquante ans, par GERHARDT, sur la genèse du camphre, se trouverait alors vérifiée. On se rappelle qu'à la suite d'essais sur l'essence de valériane, à côté du bornéol $C^{16}H^{18}O$, GERHARDT avait trouvé un carbure $C^{10}H^{16}$ qui, sous l'influence de la potasse alcoolique fixait les éléments de l'eau et qui, oxydé par l'acide nitrique, donnait du camphre. Il en déduisait que le camphre naturel ne se forme pas dans la plante, par oxydation directe du terpène initialement fourni par la cellule, mais bien par une hydratation qui, transformant $C^{10}H^{16}$ en $C^{10}H^{18}O$ est suivie d'une oxydation donnant $C^{10}H^{16}O$ par déplacement d'une molécule d'oxhydrile. Cette supposition a eu une première confirmation avec les travaux de JEANJEAN. Ce chimiste a, en effet, tiré de l'alcool de garance une essence bouillant à + 160° et ayant tous les caractères du bornéène: or, le bornéol ne se forme qu'en partant du bornéène et sa genèse est identique à celle de l'alcool en partant de l'éthylène.

$$C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O \qquad C^{10}H^{16} + H^2O = C^{10}H^{18}O.$$

Si, d'un autre côté, on considère la difficulté avec laquelle on arrive à fixer un atome d'oxygène sur le camphène et le temps que demande cette opération, à côté de la rapidité avec laquelle on transforme le bornéol en camphre, on est tenté de croire juste et fondée l'hypothèse de GERHARDT et d'admettre que dans la plante la genèse du carbonyle passe par trois phases: formation du terpène, hydratation en bornéol et oxydation en camphre. Il est à remarquer, d'ailleurs, que les procédés de synthèse tendent actuellement à produire le bornéol de préférence au camphène: la pratique industrielle marche donc dans la voie indiquée par l'hypothèse scientifique. Néanmoins, il est fort regrettable que David HOOPER n'ait point poussé ses investigations sur ce point peu connu de la chimie végétale et il est à souhaiter que quelque savant japonais, comme Hi Koru Kuro YOSHIDA, qui a sous la main, en abondance, la matière première, reprenne l'étude du chimiste anglais et la complète.

Il est également possible, probable même, qu'un ferment identique à la *lacase* de YOSHIDA et de BERTRAND, qu'une oxydase, semblable à celles que l'on trouve dans la luzerne et dans le trèfle, joue un grand rôle dans la formation du camphre. Etant donné les théories actuellement admises à propos de la catalyse, les résultats obtenus par BERTRAND avec la lacase agissant sur l'hydroquinone, sur la pyrocatéchine, sur le pyrogallol, il serait permis de concevoir, pour la synthèse du camphre, une forme nouvelle où les moyens employés jusqu'à ce jour pour passer des terpènes au carbonyle pourraient être négligés. Si la chaleur est actuellement nécessaire, si des procédés chimiques sont indispensables pour modifier la structure du pinène en celle du bornylène et le rendre apte à recevoir l'atome d'oxygène qui transforme le terpène en lui donnant la fonction cétonique, on peut rêver de remplacer ce processus long, pénible et coûteux L'ensemencement rationnel, à température voulue, dans des conditions encore indéterminées, mais possibles à déterminer, de l'essence de térébenthine à l'aide d'une oxydase, suffisamment approvisionnée de sels manganeux ou vanadeux, convenablement entretenue d'oxygène moléculaire, soit par aérification, soit par l'apport de sels dissociables, doit permettre de passer du terpène au camphre. Si osée que paraisse cette hypothèse, elle est, en partie, justifiée par l'examen des sous-produits recueillis dans la distillation des bois de *Laurus Camphora* et de *Dryobalanops*. Le premier est l'huile de camphre qui se présente sous diverses formes : une essence lourde de densité variant entre 0,950 et 0,960; une huile bleuâtre, dichroïque, de densité 0,930, et une huile légère de densité 0,900; ces deux dernières qualités ne

Digitized by Google

sont guère exportées et elles sont utilisées, sur place, à Formose et au Japon, comme produits d'éclairage (THUNBERG, *Voyage au Japon*). Depuis 1880, l'huile lourde arrive assez régulièrement en Europe et en Amérique: elle contient environ 50 % de camphre solubilisé dans les divers terpènes qui la composent et dont pendant fort longtemps on n'a su l'extraire. En cryoscopant l'huile de camphre, SCHIMMEL, de Leipzig, a trouvé la solution du problème et il a pu ainsi jeter sur le marché des quantités assez considérables de camphre de récupération. En fins cristaux ressemblant à du riz, fort blancs, le camphre de SCHIMMEL est facilement reconnaissable à sa forte odeur d'œillet. Ce procédé est d'ailleurs mis actuellement en pratique par le gouvernement japonais, dans ses usines de raffinage de Rashow et de Taïhoku. Les produits incristallisables de l'huile de camphre ont été analysés par M. ZADIG, l'un des chimistes de SCHIMMEL. Il y a trouvé, d'abord du terpinéol lévogyre fondant à + 35°, puis, par fractionnement: 1° une huile blanche, de densité 0,870 à 0,910, distillant vers + 165°, formée de cinéol, de dipentène, de phellandrène et surtout de pinène; 2° du camphène passant vers + 160° et transformable en acétate de bornyle; 3° une huile rouge, de densité 1,035, distillant entre + 225° et + 270°, contenant du carvacrol, de l'eugénol et surtout du safrol, de densité 1,108, bouillant à + 233, susceptible enfin de cristalliser.

L'huile de bornéol renferme une forte proportion de cet alcool isolable par cryoscopie: la partie liquide restant est un carbure $C^{10}H^{16}$, dextrogyre, bouillant vers + 165°, s'oxydant à l'air, combinable avec l'acide chlorhydrique et très probablement analogue au carbure $C^{10}H^{16}$ obtenu en traitant le bornéol par l'acide phosphorique. De ces diverses analyses, il ressort donc que l'on trouve dans ces huiles, qui constituent évidemment le camphre ou le bornéol, en période de formation, des terpènes, des produits de transformation et enfin le carbonyle ou l'alcool.

C'est surtout au Japon et à Formose que pousse le camphrier, mais on le rencontre encore sur d'autres points; abondant en Chine, on le trouve à côté du Dryobalanops dans l'archipel malais, ainsi qu'en Indo-Chine, au pays des Moïs et dans le Cambodge. Depuis quelques années, une certaine quantité de camphre est apportée par les indigènes à Saïgon: le produit fort humide, contient du fer, de la silice, des fragments de branchages et des feuilles, la préparation étant peu soignée et la récolte faite d'une façon tout à fait primitive, n'a qu'une minime valeur.

Dans les Indes, la culture du camphrier a été florissante avant l'ère chrétienne, aussi le gouvernement anglais cherche-t-il aujourd'hui à la faire renaître. Il y a d'ailleurs une consommation locale qui mérite l'attention, car l'Indoustan ne consomme pas moins de 5 % de la production mondiale, la moitié de ce qui est nécessaire à l'Angleterre. Le camphrier pousse d'ailleurs très bien aux Indes; le jardin botanique de Calcutta en possède une superbe allée plantée en 1802; on en trouve également au jardin botanique d'Ootacamund et dans quelques autres régions du Nilgiris. A Ihansi, dans les provinces du Nord-Ouest, on rencontre quelques débris de plantations florissantes, restes de forêts qui ont dû couvrir une partie du Népaul et de la région qui s'étend entre le Bengale et l'Irraouady supérieur, et d'où l'on extrayait le camphre de Chittagong. A Ceylan, sa culture s'est perpétuée, encore que l'arbre ne se développe normalement qu'aux altitudes de 1.500 mètres. Son aspect y rappelle celui du saule, comme ce dernier arbre on l'émonde, pour n'utiliser que les feuilles et les branches. En Amérique, on a tenté d'acclimater l'arbre à camphre, en Floride et en Californie, et si on se reporte au rapport du Dr MAISCH, on semble y être parvenu, surtout à Polatka, mais les plantations sont encore trop récentes pour donner des résultats commerciaux. On le rencontre encore, mais en trop faible quantité pour donner lieu à une exploitation, au Brésil, à la Jamaïque, à Java, à l'Ile Maurice et à Madère. En Europe, on ne trouve guère que quelques rares individus, en Italie, notamment aux environs de Naples, où ils sont cultivés comme plante d'agrément. Il paraît donc évident que le camphrier est susceptible de croître et de se développer dans bien d'autres contrées que la Chine et le Japon, mais en raison de sa croissance très lente et du temps fort long qui s'écoulerait avant qu'on en

Digitized by Google

pût tirer profit, des plantations ne sauraient être entreprises à l'heure actuelle qu'au prix d'énormes sacrifices et par la mise en jeu de capitaux considérables. C'est ce qui explique que le Japon, possesseur de Formose, producteur très important lui-même, se trouve être aujourd'hui le maître incontesté du marché du camphre naturel et c'est ce qui fait comprendre la facilité avec laquelle il a pu en imposer la monopolisation.

Au Japon, le camphrier croît à des altitudes élevées, loin du bord de la mer. C'est un fort bel arbre qui atteint, en pleine croissance, dix à quinze mètres de haut et parfois dix mètres de circonférence: il lui faut environ cent à cent vingt ans pour arriver à un semblable développement et c'est à ce moment seulement que l'on peut songer à l'exploiter d'une façon utile. Les feuilles en sont aromatiques, les fleurs petites et blanches, le fruit est une baie sphérique de la grosseur d'un haricot, le bois a le grain fin et serré. On le divise en plusieurs familles, le *Cinammomum Camphora,* le *Laurus Camphora* et le *Camphora Officinarum*. Les forêts de camphriers sont dans les provinces de Kosa, de Kiusia, de Lekikoro, d'Iga-Saruga, d'Isi-Kis, des Gotho, de Kichiou, de Tchi Kousen et dans le Sud. L'exploitation s'y faisait jadis de la façon suivante : l'arbre abattu était débité en menues buchettes que l'on plaçait dans des vases en fer, munis d'un faux fond percé et susceptibles d'être chauffés. On les couvrait d'un condenseur en bois en forme de pyramide. La vapeur d'eau volatilisait le camphre qui se rassemblait dans le condenseur, l'huile de camphre restant dans l'eau du vase de volatilisation, d'où on la séparait par différence de densité. Le camphre, après avoir été pressé, était emballé dans des barils tronconiques ou tinettes en bois de camphrier et cerclés en bambou : ces tinettes étaient recouvertes d'un emballage de nattes. C'est sous cette forme qu'il arrivait en Europe, il y a une vingtaine d'années, provenant surtout du port de Kobé, où se centralise encore aujourd'hui le commerce du camphre. C'était un produit ayant l'aspect d'une masse grisâtre ou gris jaune, masse assez fragile, peu ductile et de cassure cristalline. Il était mélangé d'eau et contenait de nombreuses impuretés, feuilles, sables, fragments de branches, qui n'en permettaient guère l'emploi qu'après dissolution dans l'alcool ou raffinage par sublimation. Avec la méthode d'extraction alors employée, on n'extrayait guère plus de 3 % du bois mis en jeu. Aujourd'hui, on applique au Japon les méthodes perfectionnées qui sont en usage également à Formose et que nous décrirons tout à l'heure. Il est à peu près impossible de connaître actuellement la production particulière du Japon, les statistiques du gouvernement ou les renseignements fournis par la Maison SAMUEL, confondant souvent en un seul ensemble, les rendements de la métropole et ceux de Formose. Toutefois, vers 1900, elle ne dépassait pas 1.500.000 kgs et elle est tombée à 450 tonnes en 1904. En Chine, le camphre est surtout exploité dans la province de Fokien, où le mode d'exploitation est aussi primitif que l'ancien procédé japonais. Dans le Nord, on procède comme suit: dans un chaudron de fer on met une couche de terre sèche, puis une couche de copeaux de camphrier et on alterne ainsi les lits jusqu'à ce que le récipient soit rempli. On ajoute de l'eau, on ferme à l'aide d'un couvercle en forme de dôme que l'on lute et on chauffe. Le camphre se sublime dans le couvercle, d'où on le retire pour l'emballer dans des tonnelets de bambou. Dans le Sud du Fokien, la méthode employée est un peu différente: les copeaux de camphrier sont mis à tremper pendant trois jours dans l'eau, puis on les jette dans une chaudière contenant de l'eau bouillante, le tout est alors agité avec une large spatule de saule à laquelle le camphre s'attache. Le résidu est transvasé dans un pot vernissé qu'on laisse refroidir, puis on recueille le camphre qui surnage. De tels procédés donnent des rendements insignifiants, 1/4 % du bois employé, et ne fournissent qu'un produit peu commercial, aussi le Tchang-Kao ou le Peng-peng, les deux camphres chinois, sont-ils peu recherchés et de valeur très inférieure au camphre du Japon. Ils sont expédiés généralement par Shanghaï pour Londres ; ils se présentent sous la forme de masses mal cristallisées, jaunâtres, souillées de terre, de chlorure de sodium, de soufre, d'eau, dont le pourcentage dépasse parfois vingt-cinq pour cent, et enfin d'un goudron spécial dont on ne peut le séparer que par sublimation. Il est impossible d'avoir des renseignements précis sur la production de camphre en Chine, laquelle est d'ailleurs très variable; elle ne

Digitized by Google

doit pas atteindre, dans les périodes les plus prospères, plus de 6 à 7 % de la production mondiale, à peine 110.000 kgs.

Le véritable centre de production du camphre est sans contredit Formose, « l'île belle », que les amiraux COURBET et LESPES ont failli acquérir à la France, et dont très habilement les Japonais se sont emparés à la suite de la guerre avec la Chine. Formose détient actuellement le marché du camphre du monde et sa production a atteint, en 1904, 2.250.000 kgs sur les 3.600.000 kgs de la production totale d'Extrême-Orient. Le camphre à Formose est produit presqu'uniquement par le *Laurus Camphora,* qui s'étend en forêts immenses sur la majeure partie des collines de l'île, couvrant même les pentes les moins inclinées des montagnes du District des Sauvages et du Taitocho. La zone forestière s'étend depuis Ratho jusqu'à Rinkipoh, sur une étendue de 80 à 90 milles japonais, soit 300 kilomètres et de Hunan à Shakomaki sur une longueur de 20 *ri* ou de 60 kilomètres. Tout au début de l'exportation du camphre, ce sont les indigènes qui s'occupaient librement de la distillation, mais au XVIIIe siècle, le gouvernement chinois, maître de l'île et pressentant vaguement l'importance commerciale que pouvait avoir le camphre, établit, sur les conseils des Hollandais, établis depuis 1622 aux îles Pong-Ho, un monopole de fabrication et infligea des peines barbares à ceux qui se rendaient coupables d'infractions. En 1720, plus de deux mille personnes furent exécutées dans l'île à la suite de délits de ce genre et les aborigènes furent traités avec une telle rigueur qu'ils se révoltèrent. Finalement, le droit de production leur fut reconnu, le gouvernement se réservant le droit d'acheter le camphre distillé dans l'île à un prix déterminé. Cet arrangement, dont semble s'être inspiré plus tard le ministère japonais, dura jusqu'à l'expédition franco-anglaise en Chine: certains ports de Formose, Kelung, par exemple, ayant été ouverts par les traités, les Européens refusèrent de reconnaître le monopole impérial et commencèrent à faire directement le commerce avec les distillateurs indigènes. Ce procédé irrita les mandarins, des troubles s'ensuivirent et le monopole fut aboli vers 1868. (*Imperial Institute Journal*). Depuis, l'industrie du camphre a été constamment grandissant à Formose, encore bien que les procédés employés, jusqu'à la conquête japonaise, aussi bien que l'aménagement de l'exploitation fussent des plus primitifs. La première conséquence de la liberté d'exploitation accordée par la Chine fut que la population de Formose, plus soucieuse d'un lucre immédiat que d'assurer l'avenir de la production, n'employa ni un mode de récolte rationnel, ni un reboisement méthodique, ni une culture perfectionnée susceptible d'augmenter ou tout au moins de maintenir le chiffre de production annuelle. Abattant sans pitié les arbres producteurs — et il faut noter qu'à Formose un arbre ne donne du camphre qu'à l'âge de 50 ou 60 ans — n'en extrayant la gemme qu'imparfaitement, ils firent un tel vide autour d'eux, que lors de la conquête japonaise les jours du camphre de Formose étaient presque comptés et que quelques années de plus auraient suffi à épuiser les forêts. Jusqu'en 1880, le camphre était extrait par simple ébullition à l'eau et recueilli à l'aide d'une écumoire: on conçoit aisément qu'une telle méthode d'extraction ne donna que des résultats médiocres, tant comme rendements que comme qualité de produit.

Si on se reporte au *Pharmaceutical Journal,* qui vers 1899 a fait à Formose une enquête sur les procédés d'extraction du camphre, cette méthode qui n'est autre en somme que celle pratiquée dans le Fokien, n'était plus en usage depuis la fin du monopole chinois: en effet, on ne traitait ainsi que les branchages et la production de camphre était trop minime pour couvrir les frais d'exploitation. A partir de 1868, on a employé une façon d'agir beaucoup plus barbare au point de vue forestier et que voici. Un coolie expérimenté choisissait un arbre et l'entamait à différents endroits avec un instrument présentant quelque ressemblance avec un rabot, cela en vue de s'assurer s'il contenait assez de camphre pour rémunérer le travail d'extraction. Or, en principe, il était posé qu'un arbre ne vaut rien pour l'extraction du camphre s'il n'a pas cinquante ans d'âge, on ne s'attaquait donc qu'aux plus beaux individus de la forêt. L'essai quelquefois n'était pas fructueux, car la richesse est très inégale, et il se présente souvent qu'un seul côté du camphrier contient de la gemme en quantité suffisante. C'était alors ce côté que l'on attaquait, râpant, pour ainsi dire, le tronc jusqu'à la hauteur où les

Digitized by Google

ouvriers pouvaient commodément atteindre. Les fragments ligneux recueillis étaient broyés et mis à bouillir avec de l'eau dans une marmite en fer recouverte d'une jarre en faïence, spécialement fabriquée à cet effet. Le camphre venait se sublimer et se condenser sur la jarre, que l'on retirait de temps en temps pour la racler et qu'on remettait ensuite en place. Comme le camphre se trouve dans le tronc jusqu'à une hauteur d'environ trois mètres du sol, on le déchiquetait jusqu'à ce qu'il s'abattît, puis on en arrachait les racines dont la richesse est assez grande pour obtenir un bon rendement. Si à l'essai les premiers copeaux ne donnaient pas un résultat suffisant, on abandonnait l'arbre mutilé pour s'attaquer à un autre et ainsi de suite. Il est impossible d'imaginer procédé plus dévastateur et il est heureux que les forêts de Formose fussent aussi étendues, car si l'occupation chinoise avait duré longtemps encore, tolérant une semblable forme d'exploitation, il est certain que l'épuisement en eut été rapide. Les rendements, par suite de l'imperfection de la récupération, étaient faibles. Un *set*, ou groupe de dix appareils, qui exigeait quatre hommes pour être conduit, ne produisait guère plus de 3 à 4 kilos de camphre par jour, l'huile étant à peu près perdue. A côté de ce procédé plutôt chinois, les indigènes employaient encore une autre méthode, non moins primitive. A même un tronc de camphrier abattu, ils creusaient une sorte d'auge qui était remplie d'eau et que l'on chauffait en y jetant des pierres rougies au feu: le liquide chaud pénétrait dans le bois, dissolvait ou volatilisait le camphre et l'huile. Le premier était recueilli dans des couffins formant cloche à sublimation, l'huile venait flotter à la surface de l'eau et en était séparée par différence de densité. On conçoit aisément qu'un tel procédé d'extraction ne donna que des résultats médiocres, tant comme rendement que comme qualité de produit. Aussi, après avoir été assez recherché sur le marché de Londres et de Hambourg, par suite de son défaut de qualité, de sa haute teneur en huile et en impuretés, le camphre de Formose avait perdu, au moment de la conquête japonaise, toute réputation. On en était même arrivé à cette conception fausse, que le camphre de Chine ou du Japon se raffinait mieux et qu'il était tout à fait impropre à la cristallisation. Le gouvernement chinois songeait à porter remède à la situation en rétablissant le monopole, mais il en était empêché par les réclamations et les protestations incessantes des traitants japonais ou américains installés à Kelung et à Taïnan. D'autre part, la situation intérieure ne permettait guère d'apporter de grandes modifications qui eussent demandé le concours de capitaux importants. « Le commerce du camphre à Formose, disaient à cette époque les *Foreign Office Annales,* traverse une crise grave et les transactions sont presque nulles. Cette circonstance est due pour la plus grande partie aux exploits de nombreuses bandes de brigands qui infestent les routes et attaquent à main armée les convois d'argent et de marchandises. Les actes de brigandage sont devenus si fréquents qu'aucun négociant n'ose envoyer d'argent dans l'intérieur du pays, de telle sorte que les exploitations de camphre doivent forcément chômer. De plus, des triages entiers ont été détruits et, de ce chef, les négociants étrangers engagés avec de gros capitaux, ont subi des pertes importantes. On peut dire qu'un tiers des plantations qui existaient ne sont plus à même de produire de camphre. » L'examen du relevé des exportations par Taïnan sur Hong-Kong montrait d'ailleurs le bien fondé de cette information. En voici le relevé de 1892 à 1896:

1892	4.315 caisses	de	1 picul	284.800 kgs.
1893	6.691	»		441.600 kgs.
1894	12.157	»		802.362 kgs.
1895	10.145	»		669.600 kgs.
1896	3.057	»		201.800 kgs.

On pouvait considérer que dans les districts chinois de la partie sud de Formose, les réserves en camphriers étaient à peu près totalement épuisées grâce à la façon barbare dont les arbres avaient été détruits, soit dans le but d'utiliser le bois et le camphre, soit aussi simplement en vue de défricher le terrain en vue de la culture: tout le Tainanking était dévasté, seule la région de Tchivai à Tosseivo restait à peu près intacte, mais dépourvue de toutes voies de communication, elle était peu exploitable. Le traité de Simonosaki, en 1895, donna Formose au Japon

Digitized by Google

qui en commença l'occupation seulement vers 1896, en reliant par un chemin de fer Kelung à Tamsnï, voie ferrée aujourd'hui prolongée jusqu'à Tchang-Kong.

L'importance, au point de vue économique, de l'industrie camphrière, n'avait pas été sans frapper l'attention du gouvernement japonais, depuis longtemps très au courant de la question: aussi dès qu'il fut maître de l'île tous ses efforts tendirent-ils à en assurer la régularité et la continuité. Les restrictions tout d'abord apportées à l'exploitation, en vue d'éviter l'épuisement, ont été tout d'abord la caractéristique de l'administration japonaise et elles se trouvaient justifiées par le déplorable état des forêts. L'organisation de l'industrie camphrière, depuis le traité de Simonosaki, a passé par trois phases successives, coïncidant d'ailleurs avec les progrès de l'occupation de l'île: de 1895 à 1899 l'exploitation demeura libre, en principe, mais un contrôle sévère fut organisé et des licences de fabrication furent exigées; en 1900 le principe du monopole d'Etat fut posé et il reçut sa réglementation définitive en 1903. Désireux de connaître les ressources du pays avant de prendre une décision quelconque, les nouveaux possesseurs du « pays des barbares orientaux » divisèrent Formose en six districts camphriers, placés chacun sous le contrôle d'un bureau central chargé de relever le nombre des exploitations, les procédés employés, de dresser l'inventaire des richesses forestières, de relever le chiffre de la production. Sur les premiers renseignements que ces bureaux purent fournir, on décida de diminuer le nombre des distilleries par l'imposition de la licence préalable à tout travail: en 1896 il y avait 4.000 exploitations en marche, en 1899 on n'en comptait plus que 1.400. Les raffineries clandestines où s'embauchaient les anciens coolies chinois, chassés peu à peu par la main-d'œuvre japonaise, furent soigneusement recherchées par la police et l'autorité militaire et rigoureusement fermées, le personnel étant expulsé de l'île. A côté de ces mesures purement économiques qui ne visaient que le côté commercial de la question, l'administration japonaise décida d'établir un système rationnel d'exploitation des forêts, en introduisant une méthode de cantonnement calquée sur le régime français. On réglementa les abatis, on imposa le reboisement et, en vue de rendre leur ancienne splendeur aux régions ravagées du Sud, on accorda des primes à quiconque y établissait des plantations nouvelles; on interdit la coupe des jeunes camphriers pour en faire du bois de chauffage; on prit toutes mesures utiles pour sauvegarder les rejetons jaillissant des vieilles souches. Le Jaikoan et la province de Nansho avaient particulièrement souffert dans les dernières années de l'occupation chinoise, le gouvernement y entreprit, à ses propres frais, d'énormes travaux de reboisement. Enfin, après une longue et minutieuse enquête qui dura plus de quatre ans, maître du pays, ayant assuré la sécurité des communications aussi bien par la création de routes et de voies ferrées que par la constitution d'une police vigilante, il se décida à frapper un grand coup en décrétant, le 5 août 1899, que le commerce et l'industrie du camphre étaient monopolisés entre ses mains. Les Japonais agissaient ainsi en gens habiles, connaissant parfaitement les avantages et les désavantages de la situation; en 1899, la consommation mondiale était d'environ 5.200 tonnes sur lesquelles Formose et le Japon fournissaient environ les deux tiers, il y avait une forte tendance à l'augmentation étant donnés les besoins grandissants de l'industrie du celluloïd qui ne pouvait se passer de camphre: en monopolisant la production de l'île le gouvernement japonais devenait maître du marché, il était libre, à son gré, de faire monter ou baisser le prix du produit, l'exportation de Formose déterminant l'abondance ou la pénurie de la matière. Bien plus, si les cotes obtenues ne lui semblaient point suffisamment rémunératrices, il lui suffisait de supprimer pendant quelques mois toute exportation pour voir la valeur du camphre monter pour ainsi dire sans limite, car aucun produit ne pouvait lui être substitué et aucun procédé de synthèse industrielle n'était alors connu. C'était jouer à coup sûr et bien que le monopole proclamé en août 1899 ne dût commencer à donner son effet qu'un an plus tard, quoique toute liberté eût été laissée aux anciens exploitants d'écouler à leur guise leur stock de gemme et d'huile, à la fin de 1899 le prix du camphre avait doublé. Une telle révolution ne s'était point faite sans protestations, et bon nombre de résidents étrangers anglais ou américains, lésés par la main-mise du gouvernement japonais, remplirent les journaux d'Extrême-Orient de leurs doléances, affir-

Digitized by Google

mant que le monopole ne donnerait que des déboires et que le million de *yens* de bénéfices que l'on espérait en tirer ne serait jamais atteint. « Les espérances provoquées par l'introduction du monopole du camphre dans l'île de Formose, disait l'*Ostasiatische Lloyd*, de Shanghaï, ne sont pas près de se réaliser. D'ailleurs, comme on doit s'en souvenir, on comptait assurer un plus grand revenu au gouvernement et, d'un autre côté, on désirait empêcher l'épuisement et la destruction des fôrets de camphriers. En réalité les nouveaux règlements auront pour résultat une augmentation considérable de la production du camphre. Tous ceux qui ont des licences sont en train d'établir des exploitations beaucoup plus considérables que l'on ne pouvait s'y attendre, et d'autre part un grand nombre d'arbres à camphre sont coupés secrètement par des exploitants non autorisés. Si le prix du camphre augmente, ce sera un motif de plus pour la destruction des forêts. » Il y avait quelque vérité dans ces sinistres prédictions, mais il suffit de la part du gouverneur de Formose, pour enrayer le danger que présentaient les distilleries clandestines, d'appliquer strictement la loi et de refuser, à partir de 1900, l'accord de toute licence nouvelle, quelle que fût la nationalité du demandeur. D'autre part, de l'inventaire des richesses forestières dressé par les services compétents, il résultait que, pour éviter tout épuisement, il ne fallait point que la production annuelle de Formose dépassât 2.700 à 2.800 tonnes; on était loin des 9.000 tonnes à laquelle on avait estimé ce que devrait être la production intensive sous le régime du monopole. On limita sagement à 2.500 tonnes le montant de l'exportation et, si on se reporte aux renseignements fournis jusqu'en 1904, il ne semble pas que ce chiffre ait été jamais sensiblement dépassé.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

Le salpêtre et les Azotates, les Explosifs, les Phosphates, les Engrais, le Phosphore, l'Acide phosphorique, les Allumettes, par H. PÉCHEUX, professeur à l'Ecole Nationale d'Arts et Métiers d'Aix. 1 vol. in-16 de 96 pages avec 19 figures, cartonné : 1 fr. 50. Lib. J.-B. BAILLIÈRE et fils, Paris (1907).

Le salpêtre est un produit chimique dont l'industrie et l'agriculture font un emploi très spécial, l'une pour la fabrication des poudres et des feux de pyrotechnie, et l'autre pour la préparation des engrais chimiques. Ce sel, dont la préparation est lente et coûteuse, doit être obtenu avec un grand degré de pureté pour la fabrication de la poudre ; son emploi en agriculture ne nécessite pas une pureté aussi grande.

La matière première de la préparation du salpêtre est le nitre du Chili, dont M. PÉCHEUX décrit l'extraction et les modes d'emploi ; ce nitrate est plus abondant, sur le marché du monde, que le salpêtre ; car, outre son application, à la fabrication du salpêtre, il sert encore à préparer des engrais et des feux de pyrotechnie : ces deux nitrates sont donc inséparables dans l'histoire des explosifs et de leurs matières premières.

Les explosifs, en assez grand nombre, qu'utilisent les armes de guerre et les travaux du génie ou de la marine, ainsi que la pyrotechnie, ont été décrits après les deux nitres fondamentaux. M. PÉCHEUX a fourni la composition de chacune des principales poudres actuellement en usage, et indiqué leur mode de préparation industrielle.

Les « phosphates » (naturels ou artificiels) que l'on prépare pour les besoins de l'agriculture, les « engrais chimiques » (naturels ou artificiels ; animaux, végétaux, minéraux, mixtes) sont décrits ensuite, au point de vue de leur composition chimique et de leur fabrication.

Ce petit volume de l' « Encyclopédie technologique et commerciale » se termine par l' « extraction du phosphore ambré », l'étude de ses propriétés, de ses applications à la préparation du phosphore rouge et des allumettes chimiques. — X.

Considérations économiques sur l'exploitation du pétrole en Roumanie, par E. WICKERSHEIMER, ingénieur en chef des mines. In-8° de 60 pages. 2 fr. 50. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1907).

Ce petit ouvrage n'a d'autre but que de mettre le lecteur français à même de

Digitized by Google

se faire une idée exacte de la valeur économique des terrains pétrolifères de Roumanie : aussi les statistiques officielles y ont été mises fortement à contribution. M. WICKERSHEIMER y a ajouté les renseignements recueillis sur place dans son voyage récent en Roumanie, où il a parcouru les exploitations les plus productives du district de Prahova. L'auteur a évité le plus possible les détails techniques, afin de mettre le texte à la portée de tout le monde, ainsi que toute description géologique : la constitution des terrains pétrolifères de Roumanie est très simple et a fait, d'ailleurs, l'objet d'études antérieures auxquelles ne reste que peu de chose à ajouter.

L'intérêt de cette brochure est surtout d'ordre économique : c'est à ce titre qu'elle est de nature à satisfaire la curiosité du public, en général, et des capitalistes, en particulier. — X.

Régimes pathologiques et régime parfait. Les Régimes alimentaires dans les divers états pathologiques, par le Dr F. CAYLA, ex-chef de clinique médicale de l'Université de Bordeaux. Lib. VIGOT Frères. Paris (1907).

Conçu dans un esprit essentiellement pratique, ce livre intéressera les médecins, les malades et tous ceux qui jouissant d'une bonne santé habituelle tiennent à la conserver. Il rappellera au médecin instruit toutes les notions d'ordre alimentaire acquises dans le cours des études médicales et sera pour lui un guide indispensable chaque fois qu'il faudra préciser les détails du régime à formuler. Le régime occupant à l'heure actuelle une place prépondérante dans la thérapeutique de toutes les maladies, le médecin doit insister tout spécialement sur la question alimentaire ; et pour bien faire, il devrait écrire pour chaque malade une liste comprenant les aliments permis et ceux qui sont frappés d'interdiction. Le malade, en effet, est incapable de retenir, de mémoire, la nomenclature des éléments de son régime ; et le médecin n'a pas des heures à consacrer à la rédaction d'une ordonnance trop complexe. L'ouvrage du Dr CAYLA résout très heureusement et très simplement ces diverses difficultés en permettant au médecin traitant d'indiquer à son client un guide clair et complet, lui traçant le régime qu'il devra suivre, et en donnant à ce dernier, avec la quiétude d'esprit, la certitude de n'absorber aucun aliment qui soit de nature à contrarier ou à retarder sa guérison. Les régimes pathologiques s'appliquent à tous les états morbides ; le Régime Parfait est indispensable aux malades guéris ainsi qu'à ceux qui n'ont jamais été malades et qui doivent être mis en garde contre l'usage des aliments indigestes, irritants ou toxiques susceptibles de provoquer des maladies d'origine alimentaire ou de réveiller celles qui ne sont qu'assoupies. — X.

Précis d'Hydrologie (Eaux potables et eaux minérales). Première partie : **Hydrologie générale et Eaux potables ;** par le Dr Emile FLEURY, Professeur à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Rennes. 1 vol. in-12 broché avec 32 fig. Prix : 3 fr. Lib. H. DESFORGES, Paris (1907).

Le livre qui vient de paraître sous la dénomination de « Précis d'Hydrologie », est d'un auteur déjà connu et n'est, pour ainsi dire, qu'une deuxième édition du « Manuel d'Hydrologie », paru il y a dix ans, aujourd'hui épuisé.

Le récent ouvrage est établi sur le même plan que son devancier, mais il est plus complet et écrit en termes concis, précis, mérite, à juste titre, celui par lequel l'auteur le désigne.

Ce livre est appelé à rendre de grands services à ses lecteurs. Les pharmaciens, particulièrement les chimistes, y trouveront tous les éléments dont ils peuvent avoir besoin pour mener à bien une analyse d'eau. Les médecins y liront avec intérêt les chapitres relatifs à l'hydrologie générale, à l'origine des eaux minérales, à la purification des eaux non potables. Quant aux étudiants, ils y puiseront largement les connaissances nécessaires à leurs examens.

Cette année, l'auteur ne publie que la partie de cet ouvrage ayant trait à l' « Hydrologie générale » et aux « Eaux potables ». Pour l'an prochain, il nous annonce l'apparition de la seconde partie, celle où il sera question des « Eaux minérales ». C'est là une modification au précédent ouvrage où un seul volume contenait cet ensemble.

Quoi qu'il en soit, clair et facile à lire, le livre qui nous parvient doit avoir le légitime succès de celui qui l'a précédé. — X.

Métallurgie du zinc, par A. LODIN, Ingénieur en chef des mines, professeur de métallurgie à l'Ecole des Mines. Un vol. in-8° de 810 p. avec 268 fig. et 25 pl. Prix : 35 fr. Paris, lib. DUNOD.

Le zinc est aujourd'hui un des métaux les plus couramment employés dans la construction et dans l'industrie ; comme chiffre de production il vient immédiatement après le fer et le plomb. Il y a peu d'ouvrages dans lesquels on donne

Digitized by Google

à la métallurgie du zinc tous les détails qu'elle doit comporter, aussi un livre traitant cette question est-il doublement le bienvenu quand il est bien traité et bien écrit.

Si les processus chimiques permettant d'isoler le zinc de ses minerais sont peu nombreux, les méthodes suivies pour l'extraction présentent de nombreuses variantes. L'auteur commence par présenter au lecteur les réactions fondamentales de la métallurgie du zinc et les fait suivre par la description des composés du zinc et des principales espèces de minerais. Ceux-ci connus, il passe à l'étude des gîtes zincifères.

Une fois ces questions générales exposées, il entre dans le vif de la question et étudie systématiquement d'abord le traitement des minerais (calcination des calamines, soit en tas, soit en fours coulants ou à chauffes latérales ou à reverbère ; grillage des blendes en morceaux, en cases voûtées, au réverbère ; procédés d'absorption ou d'utilisation des gaz dégagés dans le grillage des blendes, procédés d'utilisation partielle ou totale du gaz sulfureux avec emploi pour la fabrication de l'acide sulfurique). La réduction des minerais de zinc s'effectue avec divers genres d'appareils, l'auteur les passe en revue, d'abord la méthode carinthienne, puis la méthode anglaise, le méthode silésienne, la méthode belge. On trouvera dans cette partie de l'ouvrage de nombreux détails intéressants tant sur la description des appareils que sur la conduite des appareils, leur construction et la fabrication du matériel réfractaire, tel que creusets, moufles, tubes, etc., que l'on utilise. Cette description est complétée par des considérations économiques sur les divers modes de travail adopté dans les usines. Aux méthodes généralement suivies fait suite un chapitre consacré à la production du zinc électrolytique ; la discussion de cette importante question est loin d'être sans intérêt. Le volume est complété par un chapitre sur la fabrication du blanc de zinc, du lithopone et une statistique.

Dr A. G.

Die Betriebsmittel der chemischen Technik, par le Dr Gustav RAUTER, Patentanwalt à Charlottenbourg. Un vol. in-8° de 550 p. avec 617 fig. et 14 pl. Prix : 13 marks. Hanovre, lib. GEBRUDER JANECKE.

La formation complète d'un chimiste devant diriger une exploitation industrielle est des plus difficiles. Les jeunes gens qui sortent des écoles ou des laboratoires ont presque toujours soit une éducation théorique dépourvue de toute pratique de la chimie, soit une connaissance assez exacte de cette science, mais de graves lacunes concernant le fonctionnement d'une usine. Alors que les premiers possèdent l'instruction nécessaire pour agencer une fabrique, mais souvent trop peu chimique pour exploiter les procédés, les derniers n'ont que leur sens chimique pour se guider et ne possèdent que des notions vagues sur la construction et les appareils. C'est à ceux-ci que s'adresse l'auteur. Le premier volume que nous signalons à nos lecteurs leur apporte un contingent de connaissances des plus utiles.

La première chose à faire une fois en possession du terrain acheté pour l'exploitation est évidemment de construire l'usine, aussi le premier chapitre est-il consacré à la construction. On y trouvera des documents sur l'emploi de la pierre, du béton, des métaux, du bois, la construction des toits, les précautions à prendre contre l'incendie, l'installation de l'eau, de la ventilation, du chauffage et de l'éclairage. L'installation des foyers (foyers pour combustibles solides, liquides, gazeux et pulvérulents, foyers gazogènes, régénérateurs et récupérateurs, fours annulaires, foyers de chaudières) et du chauffage à la vapeur vient ensuite. Le chapitre suivant décrit les moteurs divers auxquels on peut avoir recours : machines à vapeur de divers types, moteurs à explosion, moteurs aériens et hydrauliques, moteurs électriques. Les moteurs décrits, l'auteur explique comment on utilise leur mouvement et comment on le communique aux divers organes des appareils. L'avant-dernier chapitre traite des instruments accessoires auxquels on est forcé de faire appel (mastics, calorifuges, récipients, etc.) et dans le dernier chapitre nous trouvons une description des appareils vraiment chimiques (tours à réaction et à condensation, appareils à distiller et condenser, filtres divers, presses hydrauliques, agitateurs, appareils pour opérer sous pression, électrolyseurs, etc.). Le soin avec lequel ce premier volume a été rédigé fait bien augurer de celui qui doit le compléter.

Dr A. G.

Adolf von Baeyer's gesammelte Werke, 2 forts vol. in-8° de 990 et 1194 p. Brunswick, lib. VIEWEG.

Cet ouvrage a été édité par les soins des élèves et amis de BAEYER et publié lors des fêtes données en l'honneur de son jubilé.

L'œuvre de BAEYER est considérable, elle remplit deux gros volumes. BAEYER,

Digitized by Google

comme il le dit dans une rapide autobiographie qui sert d'introduction à l'ouvrage, est né le 31 octobre 1835, à Berlin. Il ne montra pas extrêmement jeune un goût très décidé pour la chimie, ce n'est qu'au sortir du régiment, après un an de service, qu'il reconnut que la chimie était sa vraie voie. Il entre alors au laboratoire de BUNSEN, à Heidelberg. BAEYER n'avait eu jusque-là qu'une occasion passagère de faire de la chimie, en 1850, lorsqu'âgé de 15 ans il servait de préparateur au professeur SCHELLBACH, au Gymnase Frédéric-Guillaume. Son zèle chimique n'avait été que de courte durée, la botanique l'ayant momentanément distrait de la chimie. Les aptitudes chimiques de BAEYER se révèlent alors si nettement que fort peu de temps après son entrée au laboratoire il est engagé par BUNSEN dans des recherches originales sur l'induction idiochimique. Les expériences à effectuer dans ce domaine étaient la conséquence de recherches antérieurement entreprises par BUNSEN et ROSCOE, en collaboration, au sujet de l'action de la lumière sur le mélange de chlore et d'hydrogène. La manière dont BAEYER s'acquitta de sa tâche lui attira les remerciements de BUNSEN. Le premier travail qu'il publie a trait à l'étude du chlorure de méthyle ; il s'agissait de se rendre compte si les composés préparés par diverses réactions étaient identiques. En 1857, BAEYER commence un travail au laboratoire de KÉKULÉ, sur l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide cacodylique. Un an plus tard nous le voyons à Berlin où il soutient sa thèse inaugurale. Il passe l'hiver 1858/59 à Gand, avec KÉKULÉ, puis revient en 1860 se faire recevoir privatdocent. Il continue à travailler sans que sa situation s'améliore beaucoup malgré les offres qui lui sont faites. En 1872, nous le retrouvons à Strasbourg comme professeur ordinaire où il demeure trois ans. Enfin, en 1875, il est appelé à Münich pour remplacer LIEBIG.

Les travaux de BAEYER ont été classés et ordonnés dans ces deux volumes et ainsi présentés on juge mieux de leur importance : I. Recherches sur les combinaisons arséniées. II. Sur le groupe de l'acide urique. III. Sur l'indigo. IV. Recherches relatives à l'indigo. V. Sur le pyrrol et les bases pyridiques. VI. Sur la déshydratation et la condensation. VII. sur la phtaléïne. VIII. Sur la chimie des combinaisons hydroaromatiques, sur l'acide mellitique et la constitution du benzol. IX. Recherches sur les terpènes. X. Recherches sur les combinaisons nitrosées. XI. Sur le furfurol. XII. Sur les combinaisons acétyléniques. XIII. Sur les peroxydes. XIV. Sur les propriétés basiques de l'oxygène. XV. Sur la dibenzylacétone et le triphénylméthane. XVI. Sur des substances du groupe aromatique. XVII. Sur des substances du groupe aromatique. XVIII. La nomenclature.

Il y a là beaucoup à lire et les chimistes organistes principalement y trouveront des choses fort intéressantes. La totalité des chimistes ayant l'occasion de feuilleter ces volumes ne pourra en outre qu'admirer la fécondité prodigieuse et l'activité infatigable de BAEYER.

Dr A. G.

Introduction à l'étude des métaux, par M. Alfred DITTE, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Un vol. in-8° de 486 p. Prix : 15 fr. Paris, lib. de RUDEVAL (1906).

Cet ouvrage comprend une série de leçons professées par l'auteur à la Faculté des Sciences. Il ne s'adresse pas seulement aux jeunes gens candidats aux certificats d'études supérieures, mais à toute personne désireuse d'acquérir sur les métaux, un ensemble de connaissances générales. Comme l'auteur le dit dans sa préface « on peut se proposer d'acquérir sur les métaux une vue d'ensemble tout à fait générale, laissant de côté les détails qui concernent chacun d'eux, ne considérant que ce qui, à des degrés divers, appartient à tous et permet de répondre aux grandes questions qui se présentent tout d'abord à l'esprit : d'où viennent les métaux ? que sont-ils ? où vont-ils ? »

L'ouvrage se divise en deux parties : l'une contient des chapitres sur la nature, l'origine, la genèse des minerais métallifères, sur les principes qui servent de base aux opérations métallurgiques, sur les propriétés des métaux considérés en eux-mêmes ; l'autre renferme, avec quelques développements relatifs aux phénomènes de combinaison et de décomposition, l'étude des qualités des métaux envisagés dans leurs rapports avec les autres corps et se termine par des considérations sur la classification des corps simples.

Une première édition, parue en 1902, a été épuisée. La nouvelle que nous signalons rencontrera sûrement le succès de la première.

Dr A. G.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LA VAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

L'ETAT ACTUEL DE
L'INDUSTRIE DE LA PRÉSURE

PAR L. GROGNOT.
Ingénieur-Chimiste

Les quantités très importantes de fromages de toutes sortes et de caséines industrielles qui sont préparés dans tous les pays ont mis la présure au rang d'un produit d'industrie. Il s'en produit de fortes quantités en fabrique et en général ce sont les boyaudiers qui produisent la présure commerciale, sous ses diverses formes. Elle se présente sous forme liquide ou sous forme de pastilles sèches d'un titre bien déterminé, capable de produire à une dose fixe et à une température mentionnée, la coagulation d'un certain volume de lait.

La présure du commerce est extraite de la caillette de veau,et des mammifères en lactation. On peut en retirer également des intestins, dans le travail de la boyauderie. A mesure que l'animal grandit, elle devient de moins en moins abondante dans l'estomac; la pepsine au contraire, rare ou absente aux premiers âges, devient de plus en plus prépondérante. Ce n'est évidemment pas une suppléance qui s'établit. Les deux sécrétions sont distinctes à l'origine et sont distinctes à la fin, mais elles n'ont pas la même activité aux diverses époques de la vie.

Les présures les plus employées sont les présures de veau et de mouton. Les vachers qui se servent de l'une et de l'autre estiment que lorsqu'elles s'équivalent vis-à-vis du lait de vache, elles ne s'équivalent pas vis-à-vis du lait de brebis, ce qui conduit à voir entre les présures des différences analogues à celles qui existent entre les peptones.

Préparation des présures. — On retire la présure, d'ordinaire, de la caillette de jeunes animaux non sevrés. L'animal étant abattu et ouvert, on extrait et on sépare l'estomac qui contient des grumeaux de lait caillé, on gratte légèrement la surface intérieure de la muqueuse pour la débarrasser de ces dépôts peu adhérents du reste, mais on se garde bien de la laver pour ne pas entraîner et perdre à l'état de dissolution, une notable partie de cette présure que l'on a pour but de recueillir. Les caillettes, bien nettoyées, sont liées à une extrémité, on les gonfle d'air comme on gonfle un sac de papier, et, après avoir lié l'autre orifice, on fait sécher les sortes de vessies ainsi gonflées ; la dessiccation se fait assez vite, sans altération, si l'atmosphère est pure et assez souvent renouvelée.

On dégonfle ensuite les caillettes et on les empile à plat les unes sur les autres par cahiers d'une douzaine ordinairement. Ce sont des paquets de caillettes aplaties et séchées que l'on trouve dans le commerce et que l'on traite directement dans certaines préparations de fromages pour fabriquer de la présure au fur et à mesure des besoins, ou bien que l'on exploite plus en grand dans les usines pour la fabrication de la présure industrielle.

Les caillettes sèches viennent en France, jusque de l'Extrême-Orient.

Les caillettes sèches donnent une présure plus pure et plus débarrassée de pepsine et d'autres diastases que les caillettes employées fraîches.

La dessiccation a pour effet de coaguler ou au moins de rendre insoluble, une matière muqueuse gluante qui rend visqueuses et mousseuses les macérations d'estomac frais, et dont les proportions sont très réduites avec l'estomac sec. Cette matière gélatineuse existe surtout en abondance dans la région de l'estomac qui avoisine le pylore, où la muqueuse de l'estomac présente un aspect particulier. On sépare cette partie, et le reste, coupé ou non en petits morceaux, constitue la matière première d'où l'on retire les solutions concentrées de présure employées dans la préparation des fromages.

Avec des instruments analogues au hache-paille, on découpe les caillettes sèches en toutes petites lanières que l'on met à digérer à froid dans une eau limpide et pure, mais il faut le faire à 30° ou 35° (DUCLAUX). A plus basse température il faut aider à l'action par celle des acides minéraux étendus ou des dissolutions salines moyennement concentrées. D'après M. SOXHLET, ce sont les dissolutions de 3 à 6 p. 100 de

Digitized by Google

sel marin qui conviennent le mieux pour cela : on prend deux à trois estomacs, pesant environ à l'état sec, lorsque la portion voisine du pylore a été retranchée, de 60 à 80 grammes et on les met macérer pendant cinq jours, à la température ordinaire, dans un litre d'eau contenant 5 p. 100 de sel marin. Au bout de ce temps, on a une solution pouvant coaguler en 40 minutes à 35°, environ 10.000 fois son volume de lait, et l'on peut en doubler et même en tripler la force en y faisant macérer une nouvelle quantité de muqueuse stomacale.

Il faut prendre les plus grandes précautions de propreté pour se préserver des fermentations putrides. Pour éviter l'apparition des ferments, SOXHLET recommande d'ajouter au liquide ci-dessus 4 % d'acide borique et d'y introduire l'estomac en petits morceaux de 1 centimètre carré. On agite fréquemment pendant les cinq jours que dure la macération, on ajoute ensuite à nouveau 5 % de sel marin et on filtre. On obtient ainsi une très bonne et très active présure commerciale. (DUCLAUX.)

Certains antiseptiques autres peuvent être ajoutés à la dissolution, tels l'alcool, la glycérine. Chaque fabricant a ses formules préférées. Il faut que les acheteurs se mettent en garde contre les présures d'une acidité trop grande. Certains fabricants peu scrupuleux acidifient leur présure, afin d'en augmenter la force à peu de frais ; l'acide chlorhydrique a été employé à cet usage. Il est presque inutile de dire que cette pratique est déloyale et absolument contraire aux intérêts du fromager. On s'en convaincra en se rappelant que les caillés à la présure et les caillés à l'acide ont des origines tout opposées et partant des propriétés toutes différentes.

Lorsqu'une formule de préparation a été reconnue bonne et adoptée, le reste de la fabrication de la présure ne consiste qu'en des filtrations plus ou moins répétées en vue d'obtenir, ce qui est indispensable, des liquides d'une limpidité parfaite. On filtre la dissolution de présure contenant encore des lanières de caillettes en suspension, après une macération à la température ordinaire d'une durée de 24 heures environ, sur des filtres de papier soit disposés comme les filtres de laboratoire, soit montés en filtre-presse et on reprend ensuite par l'eau les filtres et les débris organiques pour les relaver de nouveau et les passer au filtre-presse à toile. On se procure ainsi une présure n° 2 beaucoup plus étendue que la première et qui sert, soit à la macération de lanières neuves, soit à l'ajustage de la présure n° 1. Cet ajustage a pour but de régler la force de la présure, il ne se fait qu'un mois ou deux après la fabrication à cause d'une rétrogradation de la force qui dure pendant un certain temps, avant d'aboutir à un état d'équilibre à peu près stable.

De la présure préparée par exemple à la force de 13 à 14.000 tombe peu à peu à 12 et 11.000, puis se fixe à peu près aux environs de 10.000.

C'est pour l'avoir à peu près exactement à ce chiffre courant dans les habitudes du commerce, qu'on la rehausse au moment de l'embouteillage définitif par des présures plus fortes ou qu'on l'affaiblit par des dilutions. (LEZÉ.)

Pour obtenir la présure la plus pure possible, HAMMARSTEN recommande le procédé suivant :

On commence par faire macérer la muqueuse comme à l'ordinaire, dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. On neutralise ensuite l'infusion et on l'agite à diverses reprises avec du carbonate de magnésie qu'on renouvelle jusqu'à ce que la pepsine soit précipitée. Le liquide filtré encore très actif sur le lait est précipité par l'acétate de plomb, et le précipité, délayé dans de l'acide sulfurique très étendu, est jeté sur un filtre. Le liquide limpide qui coule de l'entonnoir est reçu dans une solution de savon de stéarine. La présure se précipite avec les acides gras. Ceux-ci délayés dans l'eau et agités avec de l'éther, se dissolvent et sont éliminés. La présure reste dans l'eau et on peut la reprécipiter par l'alcool.

Rien n'assure, bien entendu, qu'elle soit pure. Cependant on peut remarquer qu'elle ne fournit pas les réactions des matières albuminoïdes. Comme toutes les diastases, elle est d'autant plus fragile qu'elle est plus pure.

On peut aussi se servir des méthodes générales de précipitation des diastases, telles que les méthodes par le phosphate de chaux. Mais il serait plus intéressant de l'obtenir exempte de pepsine et de caséase, diastases que contiennent plus ou moins les présures commerciales.

Digitized by Google

Présures végétales. — On a signalé la présure dans une quantité de plantes, telles les suivantes :

Suc du figuier : Fleurs d'artichaut, dont 5 grammes peuvent coaguler 100 grammes de lait à 25 et 30° ; *Galium verum ; Pinguicula vulgaris* ou granette ; *Caryca papaya* qui tient aussi de la trypsine ; ananas tenant aussi de la trypsine ; *Witania coagulans* dans les graines et dont la présure peut être extraite par la glycérine ou par une solution moyennement concentrée de sel marin, cette présure a une activité comparable à celle des présures commerciales ; *Datura stramonium* et *Pisum sativum* dont les semences contiennent de la présure ; *Lupinus hirsutus, Ricinus communis* qui contiennent aussi de la trypsine dans les semences en germination ; *naras* (*acanthosicyos horrida*) renferme aussi de la présure dans le péricarpe, la pulpe et le suc de ses fruits mûrs.

Présures microbiennes. — DUCLAUX a fait voir que la présure était sécrétée par tous les microbes qui peuvent attaquer la caséine et qui ne la dissolvent qu'après l'avoir d'abord amenée à l'état de coagulum mou. La présure de cette origine est d'ordinaire beaucoup plus mélangée de caséase que celle qu'on retire des animaux. Nous noterons seulement que 30 milligrames de cellules vivantes de *Tyrrotrix tenuis* secrètent assez de présure pour coaguler 1.800 litres de lait. Le *Bacillus prodigiosus* serait aussi un ferment lab.

Sérum se comportant comme les présures. — M. SCHUTZE en injectant sous la peau des lapins, à 6 ou 8 reprises, espacées de 3 à 4 jours, 10 cc. à 20 cc. de lait de vache chaque fois, obtient un sérum précipitant le lait de vache, mais ne précipitant pas le lait de chèvre ou de femme. — En injectant le lait de femme, il obtient un sérum précipitant le lait de femme, mais ne précipitant pas le lait de vache ou de chèvre. — En injectant du lait de chèvre, il obtient un sérum précipitant le lait de chèvre, mais non celui de vache ou de femme. Il peut se faire que ceci soit dû simplement aux variations du milieu et non à des caséines différentes. Le sérum capable de précipiter le lait de vache ne peut plus le précipiter aussi bien, aussi abondamment, quand ce lait a été maintenu 1/2 heure à l'autoclave à une température non indiquée,

Une action inverse de la présure est fort intéressante. Si on injecte de la présure dans les veines d'un lapin, il se forme un anticorps qui empêche les effets de la présure, si on l'ajoute à un lait sur lequel on fait agir la présure. Cet anticorps se trouve normalement dans le sérum du sang de cheval en assez grande quantité ; de sorte que ce sérum arrête l'action de la présure.

Acides et sels se comportant comme présure. — On sait que les acides minéraux, chlorhydrique, sulfurique, etc., précipitent le lait écrémé. Si on neutralise la liqueur par des alcalis, le précipité formé se redissout. L'acide acétique et l'acide lactique séparent la caséine du lait écrémé. Si par l'acide oxalique ou fluorhydrique ou fluorures solubles on enlève la chaux existant dans le lait, il ne précipite plus de caséine sous l'effet de la présure. Les sels de chaux ont donc une action prépondérante dans les phénomènes de la coagulation. L'accélération produite par le chlorure de calcium est très sensible avec un gramme de sel cristallisé par litre, correspondant à un peu plus de 1/2 gramme de sel anhydre le lait se coagule deux fois plus vite.

La coagulation avec l'acide est continue et augmente plus rapidement que la dose. Lorsqu'on ajoute au contraire un excès de chlorure de calcium, et qu'on arrive à des doses de 50 à 100 grammes par litre, c'est un ralentissement dans l'action de la présure qu'on observe au lieu d'une accélération.

La précipitation de la caséine par voie des acides seuls ne peut donner de caséine propre à la fabrication des fromages, mais seulement des caséines pour l'industrie. Mais l'action de la présure peut être augmentée par l'action des acides tels que l'acide lactique et c'est précisément cet acide qui se développe par voie de fermentation dans le lait que l'on fait coaguler et plus le temps de coagulation est long, plus il y a d'acide lactique formé. Cet acide jouant plus tard un rôle favorable dans la liaison de la pâte des fromages.

Nous rappellerons que suivant la théore des colloïdes de M. HENRI : 1° la précipitation des colloïdes négatifs dépend du cathion ; celle des colloïdes positifs dépend de l'anion des colloïdes précipitants ; 2° que le pouvoir précipitant d'un électrolyte

Digitized by Google

dépend du nombre des ions précipitants libres ; 3° qu'il augmente considérablement avec la valence de l'ion précipitant. C'est pourquoi probablement le chlorure de calcium a une action aussi favorisante.

Coagulation par la présure. — Il n'y a dans le lait que de la caséine à divers états de dissolution, apparente d'abord, réelle ensuite, depuis la caséine en suspension qui tombe par le repos au fond des vases, jusquà la caséine passant au travers des filtres de porcelaine. Brièvement le lait est un liquide renfermant des éléments en solution et des éléments en suspension. Les premiers sont le sucre de lait, les sels alcalins, la moitié du phosphate de chaux, un dixième environ de la caséine : les éléments en suspension sont le restant du phosphate de chaux et de la caséine et les globules gras émulsionnés. Les divers éléments de ce système complexe sont en équilibre et on atteint, au moment de la traite, un état quasi définitif que ne modifient, ni l'action du temps, ni celle de la chaleur. Les véritables agents des transformations des matières grasses sont l'oxygène d'abord, la lumière ensuite. Ceux de la caséine sont les diastases, la présure qui augmente le degré de cohérence de la caséine en suspension et permet de la séparer par des moyens mécaniques, la *caséase*, qui transforme, au contraire, la caséine en suspension en caséine dissoute.

M. R. Lezé compare la caséine du lait à un sac membraneux ayant un contenu supposé identique de composition à la membrane et flottant dans un milieu ambiant, les actions d'osmose et d'exosmose pouvant avoir lieu à travers la membrane du sac.

L'état d'équilibre admis à l'origine peut être modifié par un changement dans les uns ou dans les autres des corps en présence et tout l'ensemble se transforme alors en recherchant un nouvel état d'équilibre.

Si par exemple le milieu ambiant subit un changement de composition, immédiatement interviennent des phénomènes d'osmose, le sac augmente ou diminue de volume, son contenu qui devient ou plus grand, ou plus petit, change de composition et tend vers la composition du liquide ambiant ; alors le sac lui-même, momentanément distendu ou contracté, tend à revenir à sa tension ou son volume primitif. Il y a donc dans les phénomènes d'osmose ainsi présentés un très curieux maximum (ou minimum) puis un retour à l'état initial. Prenons un sac rempli d'une dissolution sucrée et plongeons-le dans l'eau distillée, le sac va augmenter de volume tout d'abord, mais :

1° Le courant d'endosmose devient avec le temps de plus en plus faible puisque le liquide intérieur s'appauvrit en sucre et que le liquide extérieur s'enrichit.

2° Le courant d'exosmose devient de plus en plus fort.

Il arrive donc un moment où la composition des liquides étant devenue la même, les phénomènes d'osmose cessent et alors le sac se contracte lentement sous l'influence de sa seule élasticité en expulsant son liquide en excès de pression, et un dernier état d'équilibre s'établit dans une dissolution sucrée de concentration moyenne. La caséine floconneuse du lait fonctionne bien comme ces sacs membraneux, sous l'influence de la présure qui peut avoir une activité considérable, puisqu'il existe des présures susceptibles de cailler 5 à 600.000 fois leur poids de lait.

L'action coagulatrice de la présure sur le lait met bien en évidence la structure physique de la caséine.

Entre certaines limites de température de 20° à 38°, par exemple, cette action est activée par la chaleur comme tous les phénomènes de l'osmose en général, parce que la chaleur diminue la viscosité ou augmente la fluidité, mais cet accroissement passe par un maximum dans les environs de 38° et tout phénomène cesse vers 50° ou 52°.

Nous avons ici deux corps en présence, le liquide ambiant dont la présure exalte la puissance osmotique ; puis la caséine qui, elle, au contraire, tend par la chaleur à se contracter, à devenir plastique et imperméable. L'une ou l'autre de ces actions est dominante : entre 20° et 38°, c'est le liquide ambiant qui est plus spécialement modifié, mais au-dessus de 38°, c'est la transformation de la caséine qui s'accentue et la kératinisation de l'enveloppe a pour effet de ralentir les phénomènes de l'osmose.

Le lait se coagule, le caillé se fait exactement suivant le processus que la théorie indique :

1° Le phénomène demande du temps et il est particulièrement net lorsqu'on fait agir la présure sur du lait chauffé de 32° à 38° et qu'on en proportionne la quan-

Digitized by Google

tité de telle sorte que le caillé se prenne dans un temps variant de quelques minutes à trois quarts d'heure ou une heure environ.

Trente à quarante minutes constituent une bonne moyenne pour ces études et l'on a même l'habitude d'évaluer la force d'une présure en cherchant le poids de lait que peut coaguler 1 gramme de présure; l'action se passant à 35° et durant quarante minutes.

Les présures courantes du commerce coagulent environ 10.000 fois leur poids de lait; on dit que leur force est 10.000. L'expérience prouve: 1° que la coagulation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée entre les limites de 20° et 38°, puis: 2° que la coagulation est d'autant plus rapide que l'on emploie plus de présure, aussi entre certaines limites, par exemple si 1 litre de présure coagule 10.000 litres de lait à 35°, en quarante minutes, 2 litres de présure coaguleront en vingt minutes, 10 litres en quatre minutes; 330 centimètres cubes en deux heures seulement, etc.

Mais ce n'est guère qu'entre ces limites de 300 cc. à 10 litres que la proportionnalité se vérifie d'une façon à peu près satisfaisante.

Si l'on met trop peu de présure, la coagulation est fort retardée; il se peut même qu'elle ne se fasse pas par réabsorption de la diastase; si l'on met trop de réactif, 15 litres, 20 litres..., les caillés deviennent granuleux et de moins en moins nets.

Ces notions une fois acquises, vont nous permettre de suivre et d'expliquer ce qui se passe dans la coagulation du lait par la présure.

Prenons 1 gramme de présure à 10.000 et faisons-le réagir sur 10 litres de lait chauffés à 35°; dans ces conditions la coagulation doit se faire à peu près en quarante minutes.

Le mélange de présure et de lait étant tout d'abord bien agité pour que la diastase soit uniformément répandue dans toute la masse, on abandonne le vase au repos, en maintenant la température constante à 35°.

Il ne faut pas agiter le liquide pendant que la réaction s'accomplit, sans quoi on n'aurait pas une prise en masse, mais bien un caillé grumeleux et mal séparé.

Mais si le liquide est resté calme et à température constante, il semble dans les 30 ou 35 premières minutes qu'aucune réaction ne se produit. A un certain moment, cependant le lait devient moins coulant, puis les événements se précipitent; presque aussitôt après la constatation de la diminution de fluidité, le liquide commence à s'attacher aux parois du vase, puis la prise se produit; l'état franchement liquide a disparu et toute la masse a pris la consistance mobile et flasque de certaines gelées de viande ou de fruits.

Les petits sacs de caséine ont dû se gonfler peu à peu; le liquide ambiant s'est endosmosé en totalité.

Si c'est bien ainsi que les choses se sont passées, il y a pendant un certain temps un mouvement d'accroissement du volume des sacs, puis enfin un arrêt dans leur développement au moment de la prise. Il a donc dû se produire à ce moment d'arrêt une augmentation de chaleur par suite de la transformation de l'énergie mécanique.

On constate en effet, sur des caillés industriels de plusieurs centaines de litres de lait, une élévation de température de quelques dixièmes de degrés au moment de la prise en masse.

Quand le caillé est pris, les phénomènes ne s'arrêtent pas, car celui-ci se contracte en expulsant son sérum, mais les choses ne reviennent pas à l'état de premier équilibre, l'enveloppe caséeuse a été modifiée sous l'influence du milieu, elle s'est contractée, sa rigidité s'est accrue, le caillé est définitivement fait.

Si on vient à découper le caillé pris avec un couteau ou des réseaux de fils métalliques, on ouvre les sacs gonflés et on favorise la sortie du sérum: c'est l'opération industrielle du rompage du caillé.

Si avant d'emprésurer, on avait additionné d'eau le lait à traiter, on aurait, d'après la théorie, retardé la coagulation. On peut prévoir cette conséquence, on l'explique sans peine. Dans le liquide étendu d'eau, les sacs auront un plus grand volume à occuper, le travail qu'ils vont avoir à accomplir sera plus considérable; la coagulation se fera plus lentement, elle sera retardée.

Et même il se peut que l'addition d'eau étant trop forte, les sacs ne puissent pas arriver à remplir tout l'espace, le lait ne se coagulera pas.

Digitized by Google

Nous comprenons dès maintenant, dans cet ordre d'idées, la mobilité, la fragilité de ce liquide sensibilisé qu'on nomme le lait. La moindre influence extérieure, tout tend à modifier le frêle édifice et à le faire aller vers un nouvel équilibre.

D'après Duclaux : il n'y a pas du lait, il y a des laits ; chaque lait ayant suivant les circonstances, une composition et un équilibre qui lui sont propres.

Si on ajoute au lait un corps avide d'eau, du sel, de l'alcool, par exemple, les sacs vont tendre à se vider, à se contracter.

C'est l'enveloppe des sacs qui est précipitée et se rassemble rapidement au fond du vase sous forme de précipité ne ressemblant pas au corps coagulé par la présure. De même avec les sels de baryte, argent et plomb qui donnent un précipité,sans décomposition. Ces sels se répartissent entre le filtrat et le précipité.

Il faut croire que si l'on ajoute un réactif R à du lait, tout se modifie, le liquide ambiant, le sac et son contenu ; les structures changent, les compositions chimiques varient et, si on précipite la caséine-enveloppe, après addition d'un réactif R ,on a une caséine R qui paraît nouvelle, un résidu R nouveau également, et c'est presque indéfiniment que l'on arriverait à former de nouveaux albuminoïdes solides et insolubles et d'autres qui resteraient en dissolution. D'autre part, les microbes ont pu apporter en même temps leur action et un lait vierge de présure, alors même que la coagulation ne s'est pas produite, est touché ; l'acide lactique a modifié les enveloppes des sacs caséeux.

La complication apparaît encore plus grande lorsqu'on fait agir préalablement des corps qui ont une action sur la caséine, les alcalis, les phosphates alcalins, le borax, etc. Tous corps qui peuvent servir à reémulsionner la caséine précipitée. (R. Lezé. *Préparation et Maturation des caillés de fromagerie*).

On a aussi envisagé la coagulation comme un phénomène de soudure moléculaire. Les matières albuminoïdes, d'après les travaux de Graham ont une grosseur moléculaire considérable, c'est-à-dire que leurs molécules peuvent se souder de façon à former des complèxes volumineux à mesure que le liquide se coagule, de sorte qu'à pousser les choses à l'extrême, toute la caséine d'un lait formerait un molécule unique, résultant de la soudure de toutes les molécules, lorsque le lait est caillé. La théorie des soudures chimiques entre les molécules n'est appuyée par aucune expérience précise, nous en conclurons que rien ne nous invite à l'accepter (Duclaux).

Il resterait à envisager une autre théorie de la coagulation dans laquelle on admet que la substance qui se coagule ne le fait que parce qu'elle quitte une combinaison déjà faite, ou qu'elle entre dans une combinaison nouvelle. C'est ainsi, par exemple, que pour Hammarsten, la caséine du lait, qu'il considère comme soluble, se dédouble sous l'influence de la présure en coagulum insoluble et en protéine soluble. Pour MM. Arthus et Pagès, l'insolubilité du caséum résulterait d'une combinaison avec les sels de chaux.

D'autres ont rapproché la caséine des albuminates : comme dans le lait se trouve aussi à côté du phosphate de potasse, du sucre de lait et une matière grasse, cela suffirait pour expliquer pourquoi la caséine du lait se comporte d'une manière différente de celle de l'albuminate de potasse pur, et il ne resterait, comme caractère particulier, que la coagulation de la caséine par la présure, regardée pendant longtemps comme caractéristique. Mais si l'on ajoute à l'albuminate de potasse un peu de sucre de lait et une trace de matière grasse huileuse, la présure donne lieu, à 30° ou 40°, à une coagulation tout à fait semblable à celle qu'éprouve le lait sous l'influence de ce corps. D'après cela, il semble que l'action de la présure consiste simplement à hâter le dédoublement du sucre de lait, c'est-à-dire l'acidification du liquide. Mais, malgré tout, deux faits s'opposent à ce que l'on puisse admettre la complète identité de l'albuminate de potasse et de la caséine ; les solutions d'albuminate de potasse peuvent être filtrées à travers l'argile, tandis que en soumettant le lait au même traitement, il ne passe pas de caséine dans le liquide filtré ; lorsqu'on ajoute au lait des carbonates alcalins et qu'on chauffe, la caséine se coagule, tandis qu'une addition de ce même corps à une solution d'albuminate de potasse ne donne lieu à la coagulation de celle-ci ni à froid, ni à chaud (Dr E. de Gorup-Besanez. *Traité d'analyse zoochimique*).

Digitized by Google

D'après HAMMARSTEN une présure très purifiée par son procédé ne fournissait pas la réaction des albuminoïdes.

Une présure concentrée de SOXHLET qui coagulait 50.000 fois son poids de lait à 35° en 40 minutes, ne contenait pas plus de 8,1 pour 100 de matières organiques en solution.

Il faut peu de formol pour empêcher la coagulation du lait; 1 gr. 6 par litre suffit.

Suivant A. SCALA : 1° L'acide phosphorique n'est pas combiné à la diastase de la présure sous forme d'éther, mais il forme des sels avec les groupes aminiques.

2° Le composé mercurique de la diastase est un produit de substitution du mercure à l'hydrogène des groupes aminiques.

3° La diastase est une albumose, qui s'oxyde facilement en perdant les groupes aminiques, auxquels sont dues les propriétés de la présure. En présence d'acides, l'oxydation de la diastase est moins facile (*Revue générale de Chimie pure et appliquée*, 26 juin 1904, page 259).

Titration de la présure. — Le titrage de la présure n'est pas une chose bien mathématique, car elle varie suivant les laits; ce n'est donc qu'approximativement que l'on établit le dosage d'une présure.

La force de la présure est déterminée à 35°, c'est-à-dire qu'on la fait agir sur du lait sain et récemment tiré maintenu à cette température bien constante; on peut prendre par exemple pour 100 cc. de lait tiède, 1 cc. de la présure à essayer, préalablement étendue au dixième par de l'eau distillée. C'est-à-dire qu'en résumé on fait agir 1 de présure sur 1.000 de lait et si la force est de 10.000 la présure doit coaguler en quatre minutes.

Si la coagulation se fait en 200 secondes au lieu de 240 la force est de $\frac{240}{200} \times 10.000$ ou 12.000; etc.

M. MARSHALL, en Amérique, a imaginé un dispositif assez ingénieux pour l'exécution de ces essais.

Son appareil consiste en un vase gradué et percé d'un petit trou à la partie inférieure. On remplit le vase de lait à 35°; ce lait s'écoule lentement et quand le niveau passe devant un repère O, on ajoute une quantité dosée de présure qu'on mélange intimement.

L'écoulement se poursuit, mais sous l'action de la présure, il se ralentit puis s'arrête. Il est clair qu'il a coulé d'autant moins de lait que la présure était plus forte.

La force de 10.000 est assez commode en pratique, mais les présures liquides sont parfois peu stables, elles sont sujettes à des décompositions putrides qui rendent ces substances impropres à tout emploi.

On a imaginé, pour remédier à ce danger, de dessécher les dissolutions ou de précipiter les diastases avec l'aide du sel ou par des phosphates et l'on parvient alors à livrer au commerce des présures solides, d'une conservation très longue et d'une force considérable: on a préparé de ces présures qui coagulent jusqu'à 300.000 et même 600.000 fois leur poids de lait.

Elles sont présentées sous forme de capsules ou de pastilles dont les poids sont constants et la force constante également et rigoureusement dosée. On prépare alors instantanément au moment de l'emploi, des dissolutions de présure titrées avec grande exactitude, par simple dissolution d'une ou de plusieurs pastilles dans un volume d'eau déterminé.

Les présures liquides subissent une rétrogradation de titre qui dure environ deux mois, au bout desquels la force reste à peu près constante. Cette rétrogradation est plus prononcée avec les dissolutions concentrées qu'avec les présures faibles. Aussi quand on prépare les présures industrielles, tâche-t-on d'arriver du premier coup à des liquides coagulants de 15 à 18.000 fois leur poids de lait. D'après les expériences de M. SOXHLET, ces solutions perdent 30 pour cent de leur force dans les deux premiers mois, dans les premiers jours, assez vite, plus tard plus lentement, et deviennent ensuite constantes pendant huit mois. Il faut sans doute attribuer ce fait à une oxydation. Cependant E. DUCLAUX a toujours vu une dissolution étendue d'une présure quelconque s'affaiblir plus vite que la solution concentrée.

Digitized by Google

Au point de vue de la conservation de la présure, la glycérine n'a aucune action sur cette diastase; c'est donc le meilleur agent conservateur, avec le sel marin. L'acide borique ne doit être employé qu'à faibles doses. Tant que la proportion de présure dans le lait ne dépasse pas 1/5000, l'influence des matériaux qu'elle apporte (sel marin, acide borique, borax) est négligeable. Elle ne l'est plus quand la proportion de présure atteint 1/500 et au-dessus. Le mélange qui se coagule n'est plus du lait, et, en effet, on trouve que le coagulum reste mou, ne devient pas consistant, ne se colle pas aux parois du vase.

Il va sans dire que l'embouteillage en litres ou en fûts doit se faire avec les plus grands soins, pour éviter l'altération de ce produit si délicat.

Le Danemark exporte en France et autres pays de fortes quantités de présure qui sont assez recherchées; mais nous avons en France plusieurs maisons qui font cet article sur une très grande échelle et dont la fabrication est parfaitement faite, telle la maison FABRE et Cie d'Aubervilliers qui vend ses produits dans le monde entier.

Cette industrie de la présure qui dépend d'une diastase très sensible, dont l'action est encore obscure, sera peut-être un jour remplacée par des produits moins sensibles, peut-être purement chimiques, à la manière de ceux que M. BERTRAND nous a fait connaître faisant fonction d'oxydase.

Le Camphre, les Terpènes et la synthèse du Camphre[1]

PAR ANDRÉ DUBOSC.

A partir de 1900, personne ne put faire du camphre à Formose sans une licence du gouvernement et en prenant l'engagement de lui livrer toute sa production à un prix fixé par les bureaux de contrôle et d'achat. Ces derniers furent installés à Taipeh, à Teckham, à Miori, à Taichu, à Rinkeho et à Giran. Le prix initial d'achat du camphre brut au producteur fut fixé à 35 yens le picul, soit environ 130 francs les 100 kgs, rendus à Taipeh, un maximum de production étant fixé à chaque fabricant. Le prix fut trouvé si bas que bon nombre de producteurs renoncèrent à la fabrication et le gouvernement obtint ainsi, sans mesures de force, la fermeture de certains établissements qui eussent pu le gêner dans son projet de régularisation du marché. Il arrivait ainsi, du premier coup, à maintenir une production suffisamment restreinte pour qu'il n'y eut pas encombrement et par conséquent baisse de prix. D'ailleurs, en 1900, il achetait 1.570 tonnes de camphre brut pour une valeur de 2 millions 1/2, qu'après raffinage il réexportait pour une valeur de 8.750.000 francs, le bénéfice réalisé, frais d'exploitation mis à part, représentait plus de 5.000.000 de francs. L'opération avait été aussi fructueuse sur l'huile de camphre, les 1.200 tonnes achetées 850.000 francs ayant été revendues 1.350.000 francs. Nous avons dit plus haut que le camphre de Formose avait, vers 1894, perdu beaucoup de sa valeur marchande en raison de sa mauvaise qualité: en vue de relever cette qualité, on créa à Taipeh, où étaient centralisés tous les achats de camphre, une raffinerie d'Etat où le produit brut fut débarrassé de son eau, de son huile et de ses autres impuretés, soit, suivant la classification du produit brut, divisé en trois catégories par les bureaux d'achat, par distillation, soit par pression: on ne livra plus qu'un produit sec et comprimé sous les marques A et B. L'huile brute, qui contient environ 25 % de camphre, fut également traitée à Taipeh, en vue de la décamphration. On perfectionna l'emballage en substituant aux anciennes tinettes de robustes caisses en bois de pin, doublées de métal

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907, 10**, 162.

Digitized by Google

de façon à éviter toute perte par évaporation; le camphre B, simplement comprimé à la presse hydraulique, était livré en pains de 10 kins (5 kilos environ) enveloppés de papier paraffiné, dix pains formant une caisse; le camphre raffiné A, comprimé après sublimation en pains de 500 grs, était livré en boîtes de fer blanc, estampées à la marque du gouvernement japonais, cent boîtes formant une caisse. Les bureaux de vente envoyèrent dans tous les centres de consommation, par l'intermédiaire des consulats et des légations, des échantillons types qui devaient servir de bases pour les marchés futurs. Les procédés d'extraction sur place furent successivement perfectionnés: aux *sets* on substitua tout d'abord les fours de campagne qui sont construits de la façon suivante: ils sont constitués par un fourneau grossièrement construit en pierres et en argile, d'une élévation d'un mètre au-dessus du sol et servant à chauffer au bois un grand chaudron de fonte qu'alimente constamment d'eau un réservoir muni d'un robinet. Ce chaudron est surmonté d'un barillet rempli de fragments de camphrier. Un tube de bambou part de la partie supérieure du barillet et aboutit à une boîte étanche qui sert de condenseur; l'appareil est soigneusement luté à l'argile. Quand il est prêt, on allume le feu, la vapeur d'eau traversant le barillet se charge de camphre et d'huile qui viennent se déposer dans le condenseur. Dans le voisinage des côtes, et surtout dans le Nord, on préconisa l'emploi de procédés encore plus perfectionnés et voisins de ceux employés par les Américains en Floride. Le camphrier est réduit en copeaux, à l'aide de raboteuses mécaniques assez semblables à celles que l'on emploie pour la préparation de la pâte de bois, ou du campêche, la pulpe ainsi obtenue est placée dans un réservoir métallique relié à un condenseur muni d'un double fond où circule un courant d'eau froide. Le bois est soumis à l'action de la vapeur surchauffée qui lui enlève jusqu'aux moindres traces de camphre et d'huiles. Il y a actuellement à Formose environ 1.400 appareils de ce genre en service. Les résultats de cette politique habile ne furent pas longs à se faire sentir: en décembre 1899, la production mensuelle était de 130.000 kilos de camphre, répondant aux trois types admis à l'achat par le gouvernement; en mars 1900, elle passait à 165.000 kilos. Aussi, au mois de mars 1900, le gouvernement japonais, sûr de sa production et de la qualité de ses produits, informait les intéressés japonais et étrangers qu'il offrait la ferme de la vente générale. Les conditions étaient les suivantes. « Le fermier doit transporter le camphre aux marchés de Londres, Hambourg, New-York et Hong-Kong, et en prendre chaque année 30 à 50.000 piculs (2.000 à 3.500 tonnes) au gouvernement. Le camphre se vend sous deux formes, A qui est le camphre purifié et comprimé, B qui est le camphre brut pressé. Si la quantité livrée au fermier dans une année dépasse 50.000 piculs (3.500 tonnes) le prix de l'excès est à débattre entre le gouvernement et le fermier.

Le gouvernement prépare, emballe le camphre et le livre prêt à être exporté; le fermier ne peut modifier en aucune façon l'emballage. L'agent peut établir dans les principaux marchés des magasins lui permettant de toujours satisfaire à la demande. Le gouvernement se réserve le droit de vendre du camphre à d'autres personnes qu'au fermier, au même prix qu'à celui-ci, si le camphre est employé au Japon et si cette vente ne peut influer sur la quantité minimum à livrer au fermier. Le fermier doit fournir caution. Le gouvernement se réserve en outre d'intervenir si le fermier, par des actions d'intérêt personnel inconvenantes ou de nature illégale, tend à lui faire du tort en ce qui concerne le dit monopole. » La ferme fut acquise pour dix ans par la maison anglaise SAMUEL et Cie, de Londres, contre la remise de 2.000.000 de yens, soit 10.000.000 de francs — et sous l'engagement d'un capital de 17.500.000 francs dans l'affaire. — Les prix fixés par elle furent les suivants: « Camphre A ou pur, livré en boîtes, à Londres, Hambourg et New-York: 8 fr. 10 le kilo (107 yens le picul), prix auquel il faut ajouter les droits de douane; à Hong-Kong: 7 fr. 57 le kilo (102 yens le picul). Pour le camphre brut B, le prix franco Londres, Hambourg ou Paris fut 7 fr. 35 le kilo (99 yens le picul). MM. SAMUEL et Cie payaient au gouvernement japonais le camphre brut 85 yens le picul, soit 6 fr. 43 le kilo et le camphre raffiné 95 yens le picul, soit 7 fr. 35 le kilo, franco bord Kobé. Il est assez difficile d'établir avec certitude le montant des bénéfices que le gouvernement japonais a retiré du monopole, cepen-

Digitized by Google

dant, la production annuelle de Formose étant d'environ 30.000 piculs, soit 2.574 tonnes, le prix de revient moyen étant de 54 yens 1/2 le picul, soit 4 fr. 13 le kilo, on estime qu'il y aurait un bénéfice de 34 yens par picul, soit 2 fr. 60 par kilo, le cours se maintenant à 88 yens 1/2 le picul. De ce chef, l'Etat encaisserait donc le coquet bénéfice de 6.652.000 francs. En ajoutant les bénéfices des intermédiaires, les frais de transport en Europe ou en Amérique, le prix du camphre depuis le monopole ressort à 100 yens le picul, soit 7 fr. 75 le kilo. Cette indication est de certaine importance, car si de ce chiffre on déduit le bénéfice prélevé par l'Etat on voit que la cote minima du camphre, rendu aux usines de consommation, ne peut être inférieure à 5 fr. 15 et au point de vue industriel, c'est sur ce prix que l'on doit se baser au point de vue de la préparation du produit par voie de synthèse. Tout procédé donnant le camphre à un prix inférieur à 5 francs le kilo sera industriellement intéressant, les méthodes dépassant ce revient peuvent être scientifiquement curieuses, mais elles n'ont aucune chance d'arriver à un résultat pratique, à moins toutefois que la consommation ne devienne telle que la production naturelle ne puisse satisfaire à la demande. D'après le *Taiwan Kicki Nachi Schimpo*, la consommation mondiale en 1900 était de 78.000 piculs, soit 5.148 tonnes et la totalité de l'exportation à provenir tant de Formose que du Japon, si on voulait ménager les forêts et maintenir constante la production, ne pouvait avant cinquante ans, laps de temps nécessaire pour que les plantations nouvelles fussent devenues exploitables, dépasser annuellement 50.000 piculs, soit 3.300 tonnes. Depuis 1900, la consommation mondiale a grandi et la production n'a point sensiblement augmenté à Formose et au Japon, comme le prouve le relevé suivant fourni par les douanes japonaises.

	CAMPHRE				
	Formose	Japon	Total	Huile	Exportation
1900	2.250.000 kgs	1.650.000 kgs	3.300.000 kgs	»	3.230.000 kgs
1901	2.370.000 kgs	1.133.000 kgs	3.503.000 kgs	817.000 kgs	3.352.000 kgs
1902	1.838.000 kgs	1.683.000 kgs	3.621.000 kgs	756.000 kgs	3.400.000 kgs
1903	2.035.000 kgs	1.474.000 kgs	3.509.000 kgs	806.000 kgs	3.360.000 kgs
1904	2.254.000 kgs	450.000 kgs	2.704.000 kgs	988.000 kgs	2.600.000 kgs

Il est résulté de cet état de choses que le cours du camphre a constamment monté depuis l'établissement du monopole et que les prix ont été dictés non plus par le marché de Londres, mais par le gouvernement japonais lui-même qui les a modifiés à sa fantaisie. La diminution de production du Japon proprement dit, pendant la guerre russo-japonaise, diminution constatable dans le tableau que nous donnons plus haut, a encore raréfié l'article et la maison fermière a été forcée, en dépit de la hausse de la cote, de rationner ses acheteurs. Or, dans l'industrie du celluloïd, qui est le gros consommateur du camphre, malgré le très grand nombre de substituts présentés, comme l'acétone, la naphtaline, les naphtols, aucun d'eux n'a pu remplacer le camphre qui est à la fois un dissolvant et un plastique. Il s'explique donc que même à la paix les hautes cotes se soient maintenues et que plus d'un an après la signature du traité de Portsmouth, à l'heure actuelle le prix du camphre ait encore monté. C'est à tort que l'on avait espéré une baisse à la cessation des hostilités, baisse basée sur ce fait erroné que le camphre était employé par les Japonais dans la préparation de leurs explosifs. Voici, d'ailleurs, à ce sujet, la déclaration très nette de sir Frederick Abel, une autorité en matière de poudres, telle qu'elle a paru dans le *New Gardens Bulletin*. « L'accroissement de la consommation du camphre, qui correspond à une hausse de prix, n'a jamais eu pour cause l'application de ce produit à la fabrication d'explosifs. Le camphre a été employé au début de la fabrication des poudres sans fumée, mais on a vite constaté que cette substance présentait de grands désavantages et on peut dire que son application n'est jamais sortie du domaine de l'expérience. Quoi qu'il en soit, et même à cette époque déjà ancienne, les achats de camphre n'ont jamais eu l'importance qu'on voulait bien leur donner ». En présence de ces heureux résultats le gouvernement japonais a réglementé de la façon la plus complète l'exploitation du camphre à Formose, en promulguant, le 17 juin 1903, une loi nouvelle dont voici les principaux dispositifs.

Digitized by Google

« Le gouvernement a le droit de monopole sur le camphre brut et l'huile de camphre: quiconque en produit doit les remettre au gouvernement qui fixe l'époque et le lieu de la remise. Il paie une indemnité fixée par lui et publiée à l'avance. Ainsi, cette année, les prix sont:

Camphre de 1re qualité: 30 yens les 100 kins, soit 3 fr. le kilo.
Camphre de 2e qualité: 23 yens les 100 kins, soit 2 fr. 30 le kilo.
Camphre de 3e qualité: 21 yens les 100 kins, soit 2 fr. 10 le kilo.
Huile de camphre: 14 yens les 100 kins, soit 1 fr. 40 le kilo.

Personne n'est autorisé à avoir en sa possession, à détenir, employer ou hypothéquer ces matières, qu'il est également défendu d'exporter à l'étranger. Elles ne peuvent aller que de Formose au Vieux Japon, en s'embarquant dans les ports désignés par le gouvernement. Quiconque désire fabriquer du camphre brut ou de l'huile de camphre ou purifier du camphre, doit désigner l'emplacement de l'usine, le nombre de fourneaux, l'estimation du poids de la production annuelle ainsi que la date du commencement de la fabrication. Une autorisation est nécessaire aussi bien pour fabriquer que pour cesser la fabrication. On ne peut s'occuper à la fois de la préparation du camphre brut et de sa purification. Le gouvernement a le droit de limiter la production selon la demande et l'état des stocks. Les producteurs doivent tenir tous leurs livres à la disposition des agents du contrôle qui ont droit de visite à tous instants. Le camphre et l'huile qui n'ont pas été vendus à l'Etat sont saisis, quiconque les détient est punissable. »

La situation actuelle à Formose est la suivante: la production arrivée sensiblement à son maximum, si on respecte les conditions de l'aménagement des forêts, n'a point progressé, elle serait plutôt en diminution, bien que le dénombrement des camphriers ait donné des résultats supérieurs à ceux que l'on attendait. Le gouvernement a augmenté son usine de raffinage et en a perfectionné les procédés: il livre aujourd'hui trois sortes, la qualité A raffinée et formée de camphre pur, la qualité BB, au titre de 97 % de $C^{10}H^{16}O$ et la qualité B au titre de 95 %. Le contrat SAMUEL et Cie a enfin été renouvelé au 31 mars 1906. En dépit de tous les efforts faits pour obtenir une surproduction, la cote du camphre n'a point baissé et la hausse a suivi une progression constante. La marchandise est rare et les consommateurs dont les besoins vont sans cesse grandissants sont tellement à la portion congrue qu'ils en arrivent à récupérer le carbonyle dans des déchets que l'on brûlait jadis: sur le marché flottant, le camphre naturel fait défaut.

Il nous reste maintenant à dire quelques mots sur le raffinage du camphre et sur ses usages en dehors du celluloïd. Le raffinage fut pratiqué d'abord par les Vénitiens qui traitaient du camphre de l'Inde, puis cette industrie passa en Hollande vers la fin du XVIIe siècle; elle est aujourd'hui répandue partout, mais le plus gros centre se trouve néanmoins à Hambourg où la maison GROSMANN détient presque le monopole du camphre raffiné. Les méthodes pour cette opération ont peu varié. Si on désire du camphre très pur, après plusieurs recristallisations à l'éther de pétrole, on le distille au bain de sable, dans des matras de terre, avec de la chaux et de la limaille de fer qui fixe le peu de soufre qui est contenu dans le produit brut. La température est portée jusqu'à 180°, point de fusion du carbonyle, ce qui demande à peu près trois heures: à ce moment on dégarnit de sable la partie supérieure du matras et on en bouche l'orifice avec un tampon de papier. On pousse peu à peu la température à + 200° en évitant toute ébullition. Quand le fond des matras paraît à sec, on arrête le feu, après une demi-heure de refroidissement on les asperge d'eau et on les brise. Le camphre pur du Japon perd à cette opération environ 1/4 %, le camphre de Chine 6 à 7 %. Le camphre raffiné anglais se présente en cuvettes de 3 à 4 kilos, le camphre allemand et hollandais en cuvettes et en tablettes comprimées de 1 kilo, le camphre français en pains de 2 kilos. Aux matras de verre, susceptibles de bris fréquents, on a substitué, en Angleterre, les appareils d'ATKINSON, en fer et plomb, assez semblables à ceux que l'on emploie dans la sublimation du sel ammoniac.

A côté du celluloïd, où se trouve son plus grand débouché, le camphre est encore utilisé dans la fabrication des vernis, en pyrotechnie, pour la conservation

Digitized by Google

des draps et surtout en médecine et en pharmacie où il est la base de toutes les préparations de RASPAIL. A haute dose, 5 à 10 gr., c'est un toxique dangereux: VOGEL qui l'a étudié au point de vue bactériologique, trouve qu'il ne tue pas les bactéries, mais que simplement il en empêche le développement, par contre il active la germination. PAVERI le recommande comme insecticide, ce qui le fait souvent employer pour la conservation des étoffes et des fourrures, enfin FRANZL a trouvé que son addition à la nitro-glycérine la rend moins brisante. Tous ces emplois sont de faible importance et le grand consommateur reste surtout le fabricant de celluloïd, dont l'industrie se trouve arrêtée en plein essor si ce produit lui manque ou si son prix devient inabordable. L'Allemagne qui est le plus grand producteur de celluloïd absorbe 37 % de la production mondiale, l'Amérique 33 %, l'Angleterre 10 %, les Indes 5 % et la France 15 %. La consommation de ces divers pays étant d'environ 6.000 tonnes, c'est une redevance de près de 50 millions de francs qu'ils paient au Japon et aux pays d'Extrême-Orient chaque année: on s'explique alors aisément que le syndicat anglais des fabricants de celluloïd ait offert un prix de 10.000 livres sterling à celui qui trouverait un procédé de synthèse du camphre vraiment pratique et complètement industriel. Pour compléter cette étude sur les camphres naturels, il nous faut encore parler des divers végétaux contenant ce carbonyle, mais en quantité trop faible pour que l'extraction en puisse être actuellement rémunératrice. Ces produits se rencontrent dans un grand nombre d'essences naturelles, mais ils ne représentent pas une matière identique au camphre des laurinées, dont ils diffèrent la plupart du temps par le pouvoir rotatoire. Bien plus, les essences de même origine ne donnent pas toujours le même camphre, c'est ainsi que l'essence du romarin fournit des matières camphrées pouvant accuser au polarimètre des valeurs très différentes. Ce ne sont que des isomères divers du camphre normal.

Voici le relevé aussi complet que possible de ces divers camphres.

Le plus important est le camphre de matricaire ou camphre gauche, étudié dès 1848, par DESSAIGNE et CHAUTARD. On l'extrait par cryoscopie, de l'essence de matricaire, plante assez commune dans les jardins, mais sa teneur en produit utile est si faible que l'on ne peut songer à industrialiser son extraction. Puis viennent le camphre de menthe ou pulegone, étudié par PROUT, puis par DUMAS; c'est un corps inactif au point de vue rotatoire et que l'on retrouve dans les essences de thym, de romarin, d'aspic et de lavande; le camphre d'aunée ou alantol, qui est liquide et dont GERHARDT fit l'étude, l'eucalyptus isolé par CLOEZ des feuilles d'eucalpytus, les camphres de camomille et d'absinthe, celui de la menthe pouliot, puis le myristicol extrait de la muscade, le camphre du *pulegium micranthum* et enfin le fenehone ou fenone extrait du fenouil par WALLACH et qui est peut-être le plus intéressant de la série: nous aurons d'ailleurs à y revenir. La tanaisie contient aussi le carbonyle $C^{10}H^{16}O$, il en est de même des plantes suivantes: l'aristoloche, riche surtout en bornéol, l'aspic, le basilic, le carvi, le genièvre, le gingembre, le kuromaji, le ledon, le matico, le pin pumilio et le pin silvestre, qui contiennent surtout de l'acétate de bornyle, le pyrèthre, les divers sapins, la sariette, le sassafras, les thyms et la valériane. Tous ces camphres ont une composition et des propriétés identiques sensiblement à celui des laurinées, il est à côté d'autres corps auxquels on a donné improprement le nom de camphre et dont la composition ne correspond pas à la formule brute $C^{10}H^{16}O$, ce sont des homologues et non des isomères qu'il est cependant bon de citer. Tels sont le camphre de cèdre, produit cristallisé extrait de l'essence de cèdre par WALTER, le camphre de cubèbe signalé par VAUQUELIN, puis étudié par WINKLER et SCHMIDT, le camphre de Patchouli, objet de divers travaux de GAL et de MONTGOLFIER, le camphre de LECLOU qui, étant donné l'abondance de sa matière première en Finlande, pourrait présenter un certain intérêt, son étude a d'ailleurs été reprise en 1882 par COLLAN et HEJLT, et enfin le camphre de Matico, signalé pour la première fois par FLUCKIGER en 1874. La plupart de ces corps sont cristallisés, ils diffèrent du camphre par des teneurs différentes en carbone et en hydrogène; ils donnent souvent des carbures en $C^{15}H^{12}$ alors que le camphre vrai dérive des terpènes en $C^{10}H^{16}$. Peut-être pourraient-ils se substituer au camphre dans certains de ses emplois, car, ils ont une

Digitized by Google

plasticité voisine de la sienne et presque tous ont un point de fusion élevé. Malheureusement, aucun essai n'a été fait en ce sens et on ignore quelle peut être leur action ou l'action de leurs solutions sur la nitrocellulose; la situation du marché du camphre, la pénurie de cette matière, poussera peut-être quelque chercheur à en entreprendre l'étude approfondie ; actuellement, ils n'ont, au point de vue industriel, qu'une valeur de curiosité.

BIBLIOGRAPHIE

Chemische Technologie, par Dr Fr. HEUSLER, Directeur commercial de la Isabellenhütte, à Dillenburg. Un vol. in-8° de 350 p. avec fig. Prix : 8 marks. Leipzig, lib. TEUBNER.

Il peut sembler étrange à première vue qu'un sujet aussi étendu que la technologie chimique soit traité non seulement en aussi peu de pages, mais même qu'un homme seul puisse écrire un ouvrage de ce genre. L'ouvrage dont il s'agit échappe à ce reproche car il n'est pas écrit pour des chimistes. Il s'adresse aux jeunes gens qui fréquentent les écoles commerciales ; il est destiné, non pas à leur apprendre la chimie technique, mais à leur faire comprendre ce qu'elle embrasse. Cette explication préliminaire étant donnée, nous dirons que le contenu du livre répond bien au programme. On y trouve traités : l'eau, la fabrication de l'acide sulfurique et la grande industrie ; l'acide borique ; la silice ; la métallurgie du fer, du cuivre, du plomb, de l'argent, de l'or, du platine, du mercure, de l'étain, du nickel et du cobalt, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'aluminium, du sodium, des alliages ; les combustibles de diverses sortes ; la chimie des plantes et des matières animales.

Dr A. G.

Chemische technologie und analyse der Œle, Fette und Wachse, par le Dr J. LEWKOWITSCH, chimiste et examinateur au City and Guilds of London Institute. 2 vol. in-8 de 458 et 769 p. avec 1 planche, 92 fig. et 748 tableaux. Prix : 32 marks. Brunswick, lib. VIEWEG und SOHN.

Ce n'est pas l'ouvrage original que nous signalons à nos lecteurs, mais bien la traduction allemande du traité écrit en langue anglaise. La « Revue » a déjà eu l'occasion de signaler l'ouvrage original anglais et sa traduction française. Comme la traduction ne renferme rien de plus que l'original nous nous bornerons à enregistrer ce nouveau succès pour l'auteur dont la compétence en pareilles matières est universellement reconnue.

Dr A. G.

Einführung in die Thermodynamik, par le Dr Julius MEYER, Privatdozent à l'Université de Breslau. Un vol. in-8° de 216 p. Prix : 8 marks. Halle a. S., librairie Wilhelm KNAPP.

Comme l'auteur le dit dans sa préface, le but du présent ouvrage est d'essayer d'arriver à un exposé de la thermodynamique et des résultats auxquels elle conduit d'une manière aussi nette et simple que possible. Aussi s'est-il efforcé de ne pas considérer l'énergie comme une abstraction, mais d'en faire quelque chose de réel ; il est arrivé ainsi à une représentation qui peut rendre de réels services à ceux auxquels ce livre est destiné, aux chimistes et aux physicochimistes.

L'auteur n'a pas parcouru dans cet ouvrage tout le domaine de la thermodynamique, il s'est borné à l'essentiel. Il part de l'énergie et discute la calorimétrie, la thermométrie, les équilibres et les coefficients thermodynamiques dans une première partie. La seconde partie comprend le premier principe de la thermodynamique et des considérations sur les gaz parfaits, la thermochimie et la dépendance de l'énergie interne de la température. La troisième partie renferme : le principe de CARNOT, le deuxième principe de la thermodynamique, les cycles irréversibles, l'entropie, l'entropie des gaz parfaits et des mélanges gazeux, l'utilisation de la notion d'entropie, la température absolue, le potentiel thermodynamique, les conditions d'équilibre, la loi des phases. Une dernière division traite : l'énergie libre, l'emploi des isothermes, les solutions étendues, la loi des masses, l'énergie électrique, la formation d'énergie libre, etc.

Le soin avec lequel l'auteur a cherché à exposer son sujet rend, indépendam-

Digitized by Google

ment des matières traitées, l'ouvrage intéressant.

Dr A. G.

L'Eau dans l'Industrie ; H. DE LA COUX, ingénieur chimiste, inspecteur de l'enseignement technique. 2e édit. Gr. in-8° de 543 pages, avec 135 fig. Broché, 16 fr. ; cartonné, 17 fr. 50. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1907).

Le succès de la première édition de « L'Eau dans l'Industrie », de M. DE LA COUX, a engagé l'auteur à publier une deuxième édition complétée de son remarquable ouvrage.

Dans les générateurs de vapeur, l'eau peut provoquer de nombreux inconvénients : incrustations, corrosions, qui entraînent une dépense exagérée de combustible, un ralentissement dans la vaporisation, une détérioration, une usure rapide des chaudières, des coups de feu et des explosions. Par l'examen de l'eau, par l'étude des phénomènes, on peut expliquer les accidents, les désordres survenus, en reconnaître l'origine et déterminer les remèdes efficaces.

Une étude sur les corrosions, qui jouent un rôle considérable dans le fonctionnement des générateurs de vapeur industriels et marins, forme un complément important dans la nouvelle édition de l'ouvrage de M. H. DE LA COUX.

Dans un chapitre spécial, les causes qui influent sur la résistance des chaudières industrielles et marines aux phénomènes corrosifs et les conséquences entraînées sont longuement examinées, en faisant ressortir les préjudices causés.

Pour pouvoir résister aux agents corrosifs, les générateurs doivent être construits avec un métal approprié. Il faut se rendre compte de la valeur du métal constitutif et savoir s'il est susceptible de résister aux corrosions. Des indications précieuses sur ces questions sont fournies dans un chapitre spécial.

Les mécaniciens et industriels doivent se rendre compte des phénomènes destructifs, les prévoir et y remédier ; aussi l'origine des corrosions a été expliquée, le contrôle de la marche de la circulation, les moyens de prévenir les corrosions et les remèdes ont fait l'objet d'une discussion et d'un examen détaillés.

Une étude pratique complète de l'emploi de l'eau et de ses influences est faite chez le teinturier, le blanchisseur, l'imprimeur sur étoffes, le laveur et le peigneur de laines, le savonnier, le tanneur, le chamoiseur et le mégissier, le fabricant d'extraits tannants et colorants, le papetier, le photographe, le brasseur, le distillateur, le fabricant et raffineur de sucre, le fabricant de cidre, de glace et de boissons.

Une partie documentée est consacrée aux nombreuses méthodes et appareils d'épuration préalable de l'eau par la vapeur et les procédés chimiques, à la filtration et à la stérilisation industrielles. L'épuration des eaux résiduaires a été également traitée avec détails. Enfin, l'analyse chimique a fait l'objet d'une exposition complète.

Cette nouvelle édition est appelée à rendre les plus grands services aux Industriels, aux Métallurgistes, à la Marine, aux Chauffeurs, aux Mécaniciens et à tous ceux qu'intéresse cette importante question de l'eau. — X.

La Chimie dans la Vie quotidienne ; le Dr LASSAR KOHN, professeur à l'université de Kœnigsberg (« Douze conférences traduites de l'allemand par H. SAUVALLE ») : 1 fort volume in-8° écu avec gravures dans le texte. Prix : broché, 4 fr. Lib. DUMOULIN & Cie, Paris (1907).

On a réuni sous ce titre les conférences faites à l'association d'instruction complémentaire de Kœnigsberg, par le Dr LASSAR KOHN, professeur à l'Université de cette ville, et l'un des plus réputés parmi les chimistes modernes d'Allemagne.

C'est un livre qui fait comprendre le rôle prépondérant que la Chimie joue dans notre existence. Les pages consacrées à l'alimentation et à la valeur nutritive des aliments, à la préparation des corps gras et des matières colorantes, à l'utilisation des engrais, à la tannerie, la peinture, la verrerie, la photographie, aux procédés modernes de la métallurgie et enfin aux récentes et merveilleuses découvertes de la chimie organique, sont plus particulièrement à signaler à l'attention du lecteur qui trouvera au long de ce livre une description complète, précise et attachante de toutes les « interventions » de la Chimie dans notre vie journalière. — X.

Actualités scientifiques (3e année 1906) ; MAX DE NANSOUTY. 1 vol. in-8° de 360 pages. Prix : 3 fr. 50. Lib. SCHLEICHER Frères, Paris (1907).

Le volume de 1906 de M. MAX DE NANSOUTY, nous apporte sous son agréable forme habituelle, l'abondante récolte « d'Actualités Scientifiques » que ce vulgarisateur de talent a faite au cours de l'année. On y trouve avec beaucoup de plaisir la variété de sujets que l'on désire pour s'instruire beaucoup, non seulement sans peine, mais encore, avec agré-

Digitized by Google

ment. Dans les applications de l'électricité, la « télégraphie sans fil » et la « fabrication électrique de l'air » attirent particulièrement l'attention. « L'automobilisme » et la « mécanique » forment un très intéressant chapitre. La « Physique » et la « Chimie » rivalisent, en quelque sorte, dans le progrès : la « radioactivité » et la « catalyse » ouvrent les plus beaux aperçus, en même temps que la « photographie des couleurs » et l'étude des « alliages » touchent à de belles applications pratiques.

M. MAX DE NANSOUTY nous montre comment on pourra sans doute extraire « l'or de l'eau de mer » et il indique tout le parti que l'on peut tirer de « l'ozone » et de « l'ozonisation ».

Les chapitres de « psychologie » et de « physiologie » sont, comme à l'ordinaire, fort attrayants par leurs exposés clairs et sans prétentions de questions ardues, ou mal élucidées encore. On lira avec plaisir ses petites études sur le « mal des montagnes », sur « l'insomnie » et sur « l'odorat ». On ne frémira pas, d'ailleurs, en lisant ce qu'il nous dit de « la fin du Monde » et ses causes possibles ; c'est au contraire, par une spirituelle antithèse, un des chapitres les plus gais de cet ouvrage qui, de même que ceux qui l'ont précédé, instruit et intéresse, et qui mérite de porter son titre d'actualité. — X.

L'Année Scientifique et Industrielle. Fondée au siècle dernier par Louis FIGUIER, l' « Année Scientifique et Industrielle » aujourd'hui rédigée par M. Emile GAUTIER, vient d'atteindre son cinquantenaire.

C'est là, pour une collection de ce genre, un véritable record, record peu ordinaire et qui montre le vif intérêt de cette série de volumes annuels dans lesquels se trouve résumé tout le bilan scientifique et industriel des cinquante dernières années.

Est-il besoin de dire que ce cinquantième volume qui vient de paraître à la librairie Hachette et Cie (1 volume, 94 figures, 3 fr. 50), est sous tous les rapports digne de ceux qui l'ont précédé. Signalons, en particulier, les articles consacrés à la « Navigation aérienne », à la « Télégraphie sans fil », à la « Télémécanique sans fil », à la « Cinématographie » mise à la portée de tous, au « Réveil des volcans », aux « Bases physiques de la vie » et à la « Biogénèse », à la Guérison de la « Tuberculose », à la question du « Cancer », aux « Haricots toxiques », aux nouveaux « Trains Renard », aux « Moteurs » pour « Machines volantes », aux diverses applications et utilisations nouvelles de l' « Acétylène », au « Métropolitain de Paris », au « Télémètre » du commandant GÉRARD, à la nouvelle « Mitrailleuse automobile », etc., etc.

On le voit, de par cette courte énumération, la variété est la caractéristique de ce livre, vraiment précieux pour quiconque désire se tenir au courant des découvertes modernes ; sa place est, à juste titre, marquée dans toutes les bibliothèques. — X.

Gastronomie pratique, par ALI-BAB. Un volume in-16 pittoresque, cartonnage souple. Prix : 5 fr. Lib. Ernest FLAMMARION, Paris (1907).

Cet ouvrage, très intéressant, a été écrit pour un cercle d'amis. C'est sur leurs instances que l'auteur, dissimulant sous un pseudonyme son nom très connu dans le monde des ingénieurs et des médecins, s'est décidé à le faire publier.

Il comprend toute une série de recettes culinaires rédigées avec une rare précision. Depuis la simple omelette au naturel et le modeste ragoût de mouton jusqu'aux plats nouveaux et raffinés de l'auteur, tout y est décrit avec des détails tellement complets qu'il suffit réellement pour reproduire une quelconque des préparations indiquées dans le volume d'y mettre un peu de soin.

L'ouvrage se termine par l'exposé d'une méthode de traitement de l'obésité des gourmands qui a permis à l'auteur de faire perdre à son meilleur ami, un gros obèse, 45 kilog. de poids, en améliorant sa santé générale et le rajeunissant de dix ans, sans employer aucun médicament, en lui faisant simplement suivre un régime alimentaire approprié.

La « Gastronomie pratique » d'ALI-BAB sera le livre de chevet des maîtresses de maison, des gourmets et des gourmands obèses. — X.

Céruse et blanc de zinc, par G. PETIT, Ingénieur civil. Petit in-8° (19 × 12) de 154 pages ; (« Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ».) Broché, 2 fr. 50. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1907).

La peinture, dans un bâtiment, ne doit pas être exclusivement considérée comme devant y apporter une décoration plus ou moins luxueuse ; son but, assurément le plus important, est de préserver les surfaces qu'elle recouvre des injures du temps, quand il s'agit des parties exposées à l'extérieur ; des usures dues aux nettoyages journaliers, quand il s'agit des parties situées à l'intérieur. Pratiquement, la peinture doit donc tout d'abord être solide, et sa beauté ne venir qu'en

Digitized by Google

second lieu. La première condition est remplie en la constituant par une base suffisamment résistante, la seconde en ajoutant à cette base des colorants qui ne lui apportent que l'éclat de leurs colorations.

Les bases de peintures les plus employées sont la céruse et le blanc de zinc ; c'est à l'étude de leur préparation qu'est consacré le présent Volume.

Après avoir exposé brièvement les notions fondamentales de la peinture à l'huile et indiqué les différentes sortes de céruses employées dans la pratique, l'auteur décrit les divers modes de préparation de la céruse en s'étendant plus longuement sur le procédé hollandais qui, malgré son existence plus que séculaire et son principe un peu empirique, reste de beaucoup le plus appliqué. La préparation, ou broyage, de la céruse en pâte à l'huile, forme sous laquelle elle est surtout livrée au commerce, fait l'objet d'un Chapitre spécial. Puis sont signalées les sophistications plus ou moins grossières dont la céruse fait l'objet, ainsi que les méthodes rapides pour les déterminer et enfin celle employée pour l'analyse complète du produit. En raison des propriétés vénéneuses de la céruse, une place a été réservée à sa toxicologie et aux moyens reconnus les plus efficaces pour préserver du saturnisme le personnel qui fabrique ou emploie cette matière.

La seconde Partie du Volume se rapporte au blanc ou oxyde de zinc qui, pour être d'un emploi plus récent en peinture, a pris une très large place dans cette industrie. La fabrication de l'oxyde de zinc en partant du métal est trop connue pour que l'auteur s'y soit arrêté longuement, et il s'est étendu davantage sur la préparation de ce produit en partant directement du minerai, procédé peu répandu en Europe, mais fort usité aux Etats-Unis. En possession, pour ainsi dire de la matière première, l'auteur décrit rapidement le broyage de l'oxyde de zinc pour l'amener à l'état de pâte grasse que réclame l'industrie de la peinture.

Cet Ouvrage, qui traite des deux matières premières les plus importantes de la peinture, nous paraît devoir intéresser tous ceux en général qui s'occupent du bâtiment et particulièrement les entrepreneurs de peintures. — X.

L'Action diastasique dans les fermentations industrielles, par Emile DIEDERICH. 1 vol. in-8°, 182 pages, avec 12 figures. Prix : 4 francs. Lib. Jules ROUSSET, Paris (1906).

Ce traité de « Chimie Pastorienne » rend compte des progrès les plus récents obtenus jusqu'ici dans une des branches les plus importantes de la biologie appliquée à l'industrie.

Comme l'auteur le fait remarquer dans sa préface, la grande extension et le caractère trop spécial d'importants traités comme ceux de DUCLAUX, de JŒRGENSEN, etc., ne permettent pas à ceux qui voudraient abandonner les procédés empiriques en dirigeant leur travail suivant les principes directeurs de la théorie pastorienne, de puiser dans ces vastes documents les éléments de chimie biologique utiles à la simple compréhension des faits ; aussi le traité de M. DIEDERICH, en portant remède à cet inconvénient, serait-il le bienvenu auprès du monde industriel et des étudiants.

Sans trop de commentaires, on trouvera exposés dans ce volume, les points essentiels de la théorie microbienne dans ses rapports avec les diverses actions diastasiques que l'on est appelé à rencontrer dans toutes fermentations : qu'il s'agisse de fabrication de la levûre, de la bière, du vin, de l'alcool, du vinaigre, soit même de panification, ou encore de fermentation putride des conserves alimentaires.

De cette théorie ainsi généralisée, dont chaque industrie n'est plus qu'un cas particulier, il résulte l'avantage pour le lecteur de reconnaître les relations de similitude qui unissent les diverses fermentations, de pouvoir dégager les causes génératrices des phénomènes, et partant de pénétrer les secrets des ouvriers mystérieux et infiniment petits, auxquels se rattache une chimie complexe et capricieuse restée trop longtemps inconnue.

Les trois chapitres de la 1re partie, correspondent au développement des trois idées suivantes :

— Les fermentations sont dues aux diastases.

— Les diastases de fermentation sont secrétées par les microbes dans leur acte vital.

— Quelles relations existe-t-il entre la sécrétion diastasique et l'acte vital, d'où résultent les fermentations ?

Dans la 2e partie, l'auteur a étudié : la chimie des corps fermentescibles (sucres, amidons... etc.) ; la chimie des réactions diastasiques ; la chimie des produits résultant de la dislocation des corps fermentescibles.

Les deux dernières parties, plus importantes encore, étudient les fermentations que l'on rencontre dans le domaine industriel en s'appuyant sur les éléments théoriques précédents. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

Nouvelle méthode pour le dosage du Soufre dans les Fontes, Fers et Aciers

PAR M. EMILE JABOULAY

Chef du Laboratoire de la société anonyme électrométallurgique, d'Ugine; Procédés Paul GIROD.

De nombreuses méthodes ont été décrites pour le dosage du soufre dans les fontes, fers et aciers. Les plus employées sont celles qui consistent à dégager le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré en attaquant le métal par les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués ou par un mélange de ces deux acides.

Ainsi que l'a signalé primitivement M. ROLLET, lorsqu'il s'agit de métaux carburés, une partie du soufre se dégage à l'état de sulfure de méthyle $(CH^3)^2S$ et échappe ainsi à l'action des réactifs ordinairement employés, qui n'agissent que sur l'hydrogène sulfuré [1]. M. CAMPREDON a montré depuis, par une expérience concluante, la nécessité de faire passer les gaz provenant de l'attaque, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; par ce moyen le sulfure de méthyle est décomposé et on obtient la totalité du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

Malgré cela, quelques auteurs déclarent encore très exactes ou d'une exactitude suffisante, des méthodes qui ne tiennent aucun compte de la perte du soufre dont il vient d'être question et font passer directement les gaz sulfurés dans des solutions absorbantes. Les résultats ainsi obtenus sont satisfaisants lorsque le métal contient peu de carbone, mais lorsque ces méthodes sont appliquées à des aciers durs, contenant par exemple 1,2 à 1,3 % de carbone et 0,03 à 0,04 de soufre, il ne se dégage, comme hydrogène sulfuré, que le tiers ou le quart du soufre présent.

Pour cette raison, les méthodes colorimétriques ne peuvent donner d'utiles renseignements que si l'échelle des teintes est établie avec des métaux analogues et dont la teneur en carbone soit voisine de celle de l'échantillon à analyser.

Quant aux méthodes pondérales, ce sont les moins employées. J'ai constaté que celles qui sont basées sur l'oxydation directe du soufre et la précipitation à l'état de sulfate de baryte, produisent des résultats sensiblement trop faibles même en liqueur concentrée et peu acide à cause de la présence d'une quantité considérable de perchlorure de fer. Il est nécessaire de tenir compte de la solubilité du sulfate de baryte dans les conditions où l'on opère. Celle-ci est beaucoup moindre si la précipitation est faite à une température voisine de l'ébullition et le précipité n'entraîne pas une quantité appréciable de fer si la liqueur contient un peu d'acide chlorhydrique libre. Les erreurs produites par la précipitation à froid sont très importantes et comme elles sont variables, elles ne peuvent être compensées avec exactitude; cette modification doit donc être abandonnée.

La méthode que je vais décrire est basée sur un principe différent des précédents.

Elle consiste à brûler dans un mélange d'air et d'oxygène, les gaz sulfurés qui se dégagent par l'attaque du métal, comme il a été dit plus haut, et à recueillir l'acide sulfureux ainsi produit dans une solution oxydante. Le soufre de l'hydrogène sulfuré et des sulfures organiques est entièrement oxydé à l'état d'acide sulfureux; celui-ci est entraîné rapidement par le courant gazeux et la vapeur d'eau formée, dans le réactif oxydant qui le transforme aussitôt en acide sulfurique. On peut alors précipiter ce dernier et le peser comme sulfate de baryte ou opérer par titrage en recevant les gaz dans un réactif employé en quantité connue et plus que suffisante pour oxyder l'acide sulfureux, l'excès de réactif étant déterminé au moyen d'une liqueur titrée.

Le dosage est ainsi très rapidement effectué et les résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux que l'on obtient par pesées.

L'emploi de l'eau oxygénée pour l'oxydation de l'acide sulfureux m'a donné toute satisfaction; comme elle se conserve bien mieux lorsqu'elle est acide, je fais

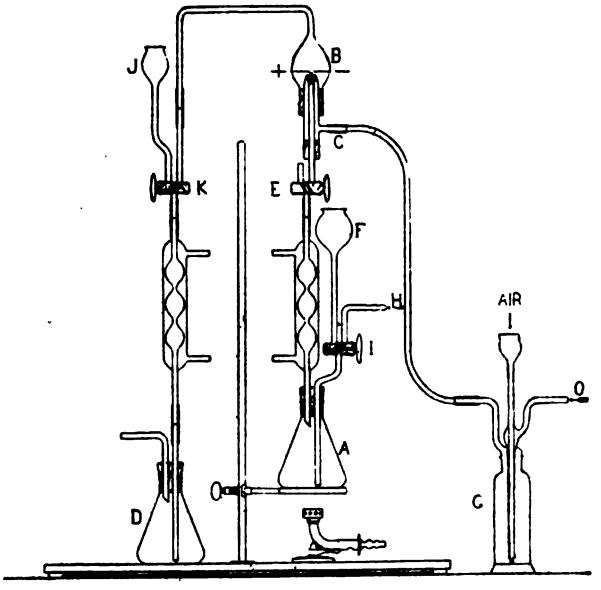
1. M. PHILLIPS a constaté depuis, la formation de sulfure d'éthyle (mercaptan). Ce composé se comporte comme le sulfure de méthyle avec lequel il est mélangé.

Digitized by Google

ajouter par le fabricant, avant l'expédition, 20 cc. d'acide azotique par litre d'eau oxygénée pure à 12 volumes. De cette façon, elle ne nous parvient jamais avec une pression dangereuse, et par suite, avec une force considérablement amoindrie, comme cela se produit quelquefois si l'on ne prend pas cette précaution.

On la dilue avec une quantité d'eau suffisante pour qu'elle décolore à peu près son volume d'une solution de permanganate de potasse contenant 0 gr. 9875 de ce sel par litre. Un dixième de cc. de cette solution correspond à 0 gr. 00005 de soufre, soit 0,001 % si l'on opère sur 5 grammes d'acier.

La solution d'eau oxygénée étant équivalente à celle de permanganate, on en emploie, selon la qualité du métal à analyser, 10, 20 ou 50 cc., correspondant respectivement à 0,1, 0,2 et 0,5 % de soufre.



Appareil Emile JABOULAY pour le dosage du soufre dans les fontes, fers et aciers, construit par la maison Raoul NEVEU.

L'appareil se compose d'un ballon d'attaque A muni d'un réfrigérant et relié à un générateur à hydrogène et à un entonnoir par lequel on introduit la quantité d'acide nécessaire pour dissoudre le métal à analyser. L'hydrogène et les gaz de l'attaque arrivent dans la cloche B par un petit bec à acétylène et sont enflammés au moyen d'étincelles produites par une bobine d'induction reliée à deux fils de platine soudés aux parois de la cloche à combustion. L'air et l'oxygène sont amenés dans la cloche par la tubulure C. Les gaz brûlés et la vapeur d'eau sont refroidis par un réfrigérant et aspirés au travers du liquide absorbeur contenu dans la fiole D, par une trompe à eau.

Marche de l'analyse. — Après avoir introduit 5 grammes du métal à analyser dans le ballon d'attaque, on y fait passer pendant 5 minutes un courant d'hydrogène pour entraîner l'air qu'il contient. Pendant cette opération le robinet à trois voies E est tourné de manière à évacuer les gaz en dehors de l'appareil. Dans l'intervalle, on prépare le liquide absorbeur en versant dans la fiole D, avec une pipette, la quantité d'eau oxygénée jugée nécessaire et en ajoutant une quantité d'eau suffisante pour faire environ 100 cc. de liquide. La fiole étant mise en place, on introduit dans l'entonnoir F 100 cc. d'acide chlorhydrique dilué (HCl à 22° B, 1 partie, H^2O 1 partie) puis on fait fonctionner la trompe, ce qui produit une aspiration d'air par le tube central du flacon laveur G. Après avoir fait passer, pendant quelques instants, un mélange d'air et d'oxygène dans la cloche, on fait jaillir une série d'étincelles entre les fils de platine, puis on fait arriver l'hydrogène au moyen du robinet E. Lorsque l'allumage est obtenu, on introduit l'acide

Digitized by Google

dans le ballon d'attaque en tournant le robinet I, puis on remet de nouveau le ballon en communication avec l'hydrogène. La pression de l'hydrogène doit être assez faible pour que son débit s'arrête automatiquement lorsque la production des gaz de l'attaque devient suffisante pour alimenter le petit brûleur.

De cette façon la flamme reste constante pendant toute la durée de l'opération. On chauffe de suite le ballon pour activer l'attaque du métal et on ralentit le chauffage lorsque le dégagement de l'hydrogène, venant du générateur, s'arrête. La production d'une colonne de liquide dans le tube à robinet I indique une pression trop forte causée par un chauffage exagéré. Dans ce cas on enlève pendant quelques instants le brûleur placé sous le ballon d'attaque. On doit faire arriver suffisamment d'oxygène dans la cloche pour que la flamme de l'hydrogène soit d'un jaune brillant. Si le débit de l'oxygène est insuffisant la flamme pâlit et finit par s'éteindre, on en est ainsi prévenu et guidé pour le réglage de l'arrivée de ce gaz.

Lorsque l'attaque du métal est terminée, on prolonge l'ébullition pendant 5 minutes pour chasser du ballon les dernières traces de vapeurs et de gaz sulfurés, on éteint le petit brûleur au moyen du robinet E, qu'on remet dant sa position primitive. On rince le tube inférieur du réfrigérant dans lequel passent les gaz brûlés, en y faisant couler au moyen du robinet K, un peu d'eau contenue dans l'entonnoir J. Ceci fait, on remet le robinet K dans la position précédente puis on détache la fiole d'absorption. Après avoir rincé et retiré le tube qui plonge dans le liquide, on ajoute 5 cc. d'acide azotique (D = 1,20) puis on titre de suite au permanganate l'excès d'eau oxygénée. On titre de la même façon une quantité d'eau oxygénée, égale à celle qui a été employée pour le dosage. La différence entre les résultats des deux titrages donne immédiatement la teneur en soufre.

S'il arrivait que la quantité de soufre que renferme le métal soit plus grande que celle qui a été prévue, et que par suite le liquide à titrer contienne de l'acide sulfureux, on en serait prévenu par la rapidité de la réaction avec le permanganate. Dans ce cas, les premières gouttes de permanganate sont immédiatement décolorées tandis que l'eau oxygénée ne réagit qu'après quelques instants, au commencement du titrage.

J'ai fait quelques essais très satisfaisants en recevant l'acide sulfureux dans une solution de permanganate de potasse. Le dégagement étant terminé, le liquide était acidifié par l'acide chlorhydrique, additionné d'une petite quantité de peroxyde de sodium pour réduire l'excès de permanganate et l'oxyde de manganèse et enfin l'acide sulfurique formé était précipité par 10 cc. d'une solution saturée de chlorure de baryum. Le précipité de sulfate de baryte était rassemblé à l'ébullition, recueilli sur un filtre, calciné et pesé. Les résultats ont confirmé parfaitement ceux que l'on obtient par le titrage.

Le liquide provenant du titrage par l'eau oxygénée et le permanganate peut aussi être traité par le chlorure de baryum, mais, à cause de la présence de l'acide azotique, les résultats ont une tendance à être un peu trop élevés. Avec de faibles teneurs en soufre, la différence est nulle ou insignifiante : avec 0,1 % de soufre, je n'ai trouvé que 0,001 à 0,002 % en plus en opérant ainsi. Ce moyen a l'avantage de contrôler, par une seule opération, l'exactitude des résultats obtenus par titrage.

Digitized by Google

MÉTHODES DE DOSAGE

basées sur la colorimétrie, le trouble des liqueurs et la volumétrie,

EMPLOYÉES POUR LES ÉTUDES DE TERRES

Par Oswald SCHREINER et George H. FAILYER

Traduit par Henri FABRE

Licencié ès sciences,
Répétiteur de Chimie agricole à l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier.

PREFACE par Frank-K. Cameron

Chef du laboratoire de Chimie des terres au Département de l'Agriculture des Etats-Unis (Washington).

Notre *Bureau des sols* s'efforce, depuis plusieurs années, d'introduire des perfectionnements dans les méthodes analytiques qui ont pour objet la détermination de quantités très faibles de substances minérales dissoutes. Nous n'avons pu faire usage des procédés analytiques usuels : la dilution des solutions étudiées était trop grande. Ces solutions, étant pour la plupart des extraits aqueux de terres arables, ne contiennent ordinairement pas, même quand on les concentre par évaporation, une proportion de substances dissoutes suffisante pour que l'on puisse les analyser avec une précision satisfaisante. Nous avons dû rechercher à cet effet des méthodes nouvelles, plus précises et plus délicates. Il nous a fallu beaucoup de temps et de peine, d'abord pour colliger des documents sur les méthodes analytiques de ce genre, puis pour les adapter à nos recherches, et enfin pour imaginer de nouveaux procédés. Les résultats obtenus sont très satisfaisants.

Après que notre *Bureau* eût adopté ces méthodes, elles ont suscité un grand mouvement de curiosité, non seulement chez les chimistes agronomes, mais encore chez les chimistes qui s'occupent des analyses d'eaux, et en général chez les personnes qui ont à apprécier de très faibles quantités de substances minérales dissoutes. Par suite de l'augmentation du nombre de demandes adressées à notre *Bureau* pour obtenir des renseignements détaillés sur ces méthodes, il nous a semblé bon d'en faire un exposé succinct, mais pourtant assez compréhensible. Nous nous sommes efforcés de présenter les détails techniques, reconnus par expérience comme particulièrement pratiques, sous une forme qui puisse être aisément saisie par d'autres chimistes.

Nos méthodes ne demandent qu'un outillage très restreint et on peut les appliquer dans des laboratoires volants établis pour des études en plein champ. La préparation indispensable des liqueurs étalons exige seule le contrôle d'un laboratoire central. Toute personne possédant un peu la pratique des manipulations chimiques pourra aisément apprendre et employer nos procédés; il suffit qu'on ait une bonne vue, et on peut ne posséder que des connaissances rudimentaires en chimie. Il nous faut pourtant rappeler que ces méthodes ayant une grande sensibilité, il faut, quand on les emploie, s'astreindre à des précautions plus délicates que dans l'analyse ordinaire. Il faut, en outre, avoir bien en main ces méthodes pour en obtenir de bons résultats. Enfin, ces méthodes requérant certaines aptitudes particulières du chimiste lui-même, tout le monde ne peut espérer s'en servir avantageusement. Nous ne saurions trop insister sur ce fait qu'un chimiste doit s'éprouver parfaitement lui-même avant d'appliquer nos procédés à l'étude d'un problème particulier quelconque.

Toutes les méthodes colorimétriques ne possèdent pas la même sensibilité ; elles ne sont pas toutes aussi précises qu'on le pourrait souhaiter. Il en est pour lesquelles notre *Bureau* n'a qu'une expérience limitée; mais, par contre, plusieurs d'entre elles sont très délicates et très précises. Nous les avons contrôlées à plusieurs reprises dans nos laboratoires, et nous avons trouvé qu'elles étaient les meilleures méthodes que l'on puisse choisir pour les recherches que nous nous proposons de faire.

Digitized by Google

METHODES DE DOSAGE BASEES SUR LA COLORIMETRIE, LE TROUBLE DES LIQUEURS ET LA TITRIMETRIE, APPLIQUEES AUX ETUDES DE TERRES

INTRODUCTION

Le *Bureau des sols* a entrepris depuis plusieurs années une série de recherches pour lesquelles il est indispensabe d'apprécier des proportions très faibles d'éléments minéraux servant de nourriture aux végétaux. A cet effet, il a fallu utiliser les méthodes colorimétriques ou autres que l'on possédait déjà, puis en imaginer de nouvelles. Nous nous sommes proposé de décrire succinctement les méthodes utilisées par le *Bureau des sols*, et celles que l'on pourrait employer dans des recherches de même ordre. Notre travail est destiné à renseigner les chercheurs qui désireront poursuivre les études déjà engagées et ceux qui voudront les appliquer à de nouveaux problèmes.

Quand on cherche à déterminer la relation qui existe, au point de vue chimique, entre l'eau du sol et le développement des récoltes, il est indispensable de savoir apprécier des quantités infinitésimales de substances minérales. On sait, en effet, que c'est l'eau du sol qui constitue la solution nutritive où les plantes vont puiser leurs aliments minéraux. Il s'ensuit qu'il est de première importance en agronomie, d'étudier la quantité de ces substances nutritives qui se trouvent dissoutes à un moment déterminé pendant le développement des végétaux, ou qui peuvent être libérées par les particules du sol. Il arrive souvent que les méthodes gravimétriques ou volumétriques ordinaires ne peuvent être utilisées dans ces recherches scientifiques. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'il y a assez de substances dissoutes pour qu'on puisse appliquer ces méthodes, encore demandent-elles alors un temps et un travail considérables. Les méthodes que nous proposons permettent de doser les proportions infinitésimales que l'on rencontre dans cet ordre de recherches et d'attaquer avec quelque sécurité le problème, fort ardu pour diverses raisons, de la fertilité des terres arables. C'est ainsi qu'en permettant d'étudier la concentration de sels solubles véhiculés par l'eau des sols, ces méthodes nous donneront un moyen de vérifier si le développement des végétaux modifie la proportion de ces éléments minéraux nutritifs solubles; elles nous indiqueront aussi si le rendement des récoltes se lie de quelque façon à la proportion de ces constituants; si un bon ou un mauvais entretion du sol peut modifier la quantité de sels nutritifs et solubles de la terre, en suivant une variation analogue aux différences de récoltes; enfin si la proportion et la nature de ces sels présentent des différences mesurables dans divers types de terre, et cela suivant un certain rapport pouvant se comparer à celui de leurs productivités reconnues.

Une autre série de recherches pour lesquelles nos méthodes pourront s'appliquer, se rencontre dans la détermination des sels dissous dans la sève des végétaux. On pourra étudier si la concentration de cette sève est liée à la proportion et à la nature des sels solubles à l'eau des sols dans lesquels croissent les plantes. De même, on pourra vérifier de quelle façon se fait l'absorption d'éléments minéraux nutritifs, par des végétaux se développant dans les milieux nutritifs de titre connu. Cela constituera des renseignements précieux sur la nutrition des plantes et sur leur pouvoir sélectif.

Etant donné que par leur dissolution continue, les minéraux de la terre arable maintiennent la concentration des éléments nutritifs, l'étude de leur solubilité doit être de la plus haute importance. Il faudra l'envisager pour les roches communes, non seulement dans l'eau (où il y a aussi hydrolyse), mais dans des solutions de divers électrolytes. Dans le sol, en effet, les minéraux se dissolvent soit dans l'eau pure, soit dans de l'eau plus ou moins chargée d'acide carbonique, soit dans des solutions de divers engrais salins. Il n'est pas douteux que, si la solubilité des roches est continue, elle ne soit très lente et relativement faible. Par suite, elle ne peut être étudiée qu'avec des méthodes extrêmement sensibles. On pourra suivre de même la solubilité, pourtant bien faible, des phosphates naturels de fer, de chaux et d'alumine en particulier, soit dans l'eau pure, soit dans les solution de

Digitized by Google

divers engrais salins. On pourra ainsi obtenir des indications sur la façon dont ces substances se comportent dans les terres arables et sur l'effet qu'elles subissent de la part des engrais.

On a déjà étudié à plusieurs reprises les rapports qui peuvent exister entre, d'une part, les eaux souterraines, les eaux de ruissellement ou de drainage et, d'autre part, les terres arables ou les engrais. Nos méthodes extrêmement délicates permettront de reprendre ce problème. Elles donneront aussi le moyen d'étudier les déplacements des sels solubles dans l'eau des sols par les phénomènes de capillarité, de gravitation et de diffusion. Cette étude ne sera pas que quantitative: elle sera encore qualitative, et indiquera l'influence des différents modes d'aménagement du sol sur ces déplacements.

Citons aussi les expériences sur la nitrification et la dénitrification des terres, phénomènes qui pourront être facilement suivis grâce à nos méthodes colorimétriques permettant de doser les nitrates, les nitrites et l'ammoniaque.

Enfin, nos procédés simplifieront considérablement l'étude si importante du pouvoir absorbant des terres arables pour les sels minéraux: on pourra connaître non seulement la valeur de ce pouvoir absorbant à l'égard des différents sels nutritifs, mais encore le résultat de cette absorption. Ce sera un pas de plus dans la connaissance de cette propriété si intéressante et si capitale des terres arables.

Préparation de la solution du sol

Pour obtenir des résultats comparables, il est absolument indispensable de suivre très exactement une méthode uniforme dans la préparation de la solution d'un sol. On est forcément obligé d'employer un volume d'eau conventionnel, et de le faire agir pendant un temps déterminé. Dans un grand nombre d'études de terres, pour obtenir la solubilisation de la partie soluble à l'eau, nous avons adopté la proportion de 5 parties d'eau pour une partie de terre. Ce mélange est secoué pendant trois minutes, puis mis à déposer vingt minutes et enfin filtré. Le mode opératoire n'est pas exactement le même selon que l'on opère sur de la terre renfermant encore son humidité naturelle, ou sur de la terre séchée à l'étuve. Il faut toutefois rapporter toujours les résultats à une base identique: généralement la terre sèche. Que l'on opère sur de la terre humide ou sur de la terre sèche, les résultats ne sont d'ailleurs pas identiques, même s'ils sont tous exprimés pour la terre sèche. Le plus souvent on obtient des concentrations un peu supérieures quand on part de terres séchées à l'étuve.

Mode opératoire pour la terre humide. — Les échantillons humides, prélevés dans des parties typiques et comparables du champ, sont bien broyés et soigneusement mélangés dans un mortier de granite ou de porcelaine. Sur une balance sensible au décigramme, on pèse deux lots de 100 grammes de ce mélange. L'un de ces lots sert à la détermination de l'humidité, et il suffit pour cela de le sécher à l'étuve. Le chiffre d'humidité que l'on trouve par perte de poids sert à rapporter les résultats de l'analyse de la solution à la terre sèche. Voici la formule que l'on emploie pour obtenir cette teneur en millionièmes de terre sèche.

$$S = \frac{s(500+W)}{100 - W}$$

S exprime les millionièmes de substance libérés par la terre sèche (c'est-à-dire les milligrammes de substance libérés par 1 kilogr. de terre sèche.)

s exprime les millionièmes de substance trouvés par l'analyse dans la solution (c'est-à-dire les milligr. par litre.)

W est la proportion d'humidité (en grammes) dans les 100 gr. de terre humide ayant servi à préparer comme nous l'avons indiqué la solution étudiée.

Si l'on veut avoir la teneur en millionièmes de la solution qui existe dans le sol, on utilise la formule:

$$M = \frac{s(500+W)}{W}$$

Digitized by Google

dans laquelle M désigne les millionièmes de substance dans l'humidité de la terre, s et W les mêmes termes que précédemment[1].

On peut très facilement modifier ces formules d'après les échelles de lecture des colorimètres et d'après les étalons et les dilutions que l'on emploie. Ces modifications seront fort avantageuses lorsqu'on aura un grand nombre de déterminations à faire.

On mesure d'abord 500 cc. d'eau, puis on les ajoute peu à peu aux 100 gr. de terre humide que l'on a placés dans un mortier. On fait ainsi une pâte épaisse que l'on remue avec le pilon de façon à bien broyer toutes les granulations et à obtenir un mélange homogène. On achève d'y verser le reste des 500 cc. et *on agite bien pendant trois minutes*. Si l'on a d'autres essais à faire, on transvase ce mélange dans un vase quelconque, et *on laisse déposer pendant 20 minutes*. On décante alors le liquide trouble surnageant dans une chambre à filtrations contenant un tube-filtre PASTEUR-CHAMBERLAND bien lavé. Nous en reparlerons tout à l'heure.

Mode opératoire pour la terre sèche. — Si l'on part d'un échantillon de terre séchée à l'air, et si l'on veut exprimer les résultats en les rapportant à la terre complètement sèche, il faudra déterminer la proportion d'humidité qui subsiste en desséchant un lot de 100 gr. à l'étuve, puis en tenir compte dans le résultat final, à l'aide de la formule que nous avons déjà indiquée. — Si l'on part d'une terre séchée à l'étuve, on la pulvérise dans un grand mortier, pendant qu'elle est encore chaude, puis on la fait passer à travers un tamis à mailles de 2 millimètres. On en pèse alors 100 gr. que l'on place dans un flacon de verre bouché à l'émeri. On y ajoute 500 cc. d'eau distillée et *on secoue vigoureusement pendant 3 minutes* pour assurer la désagrégation parfaite des particules de terre. *On laisse déposer 20 minutes* pour séparer les particules les plus grossières, puis on filtre. On pourrait employer aussi le mortier, mais il vaut mieux, lorsque la terre est ainsi séchée et en poudre, opérer par agitation en flacon.

CONSTRUCTION DES FILTRES ET MODE OPÉRATOIRE DES FILTRATIONS.

Pour filtrer les solutions de terres, nous employons le dispositif proposé par BRIGGS[2] pour les agronomes, mais nous l'avons modifié pour pouvoir le faire servir, au laboratoire, à la filtration d'un grand nombre d'échantillons. Au lieu de succion, nous avons employé la pression pour faciliter les filtrations. On peut ainsi avoir une différence de pression supérieure à une atmosphère. La figure 1 montre la construction d'un filtre à un seul tube.

On voit que ce filtre est constitué par un tube en porcelaine dégourdie, du type PASTEUR-CHAMBERLAND. Ce tube fermé à l'une des extrémités est scellé à l'autre bout dans une tête de porcelaine pourvue d'une tubulure qui s'engage dans une garniture en caoutchouc, comme le montre la figure. Ce tube filtrant est enfermé dans un cylindre de métal servant de réservoir pour la solution à filtrer. Une pompe oblige de l'air à traverser une valve et, après avoir passé dans une chambre à air, à exercer au-dessus du liquide une pression que l'on peut maintenir constante par pompage. La chambre à air sert aussi de support au cylindre filtrant. Ce dispositif est très commode pour les recherches en plein champ, où l'on n'a qu'une solution à filtrer. Au laboratoire, lorsqu'on a plusieurs échantillons à examiner, il faut employer une batterie de filtres (voir fig. 4). Cette batterie peut suffire à un petit nombre d'opérateurs demeurant un certain temps à un endroit déterminé. La chambre à air est un réservoir en fer de 7 gallons (4 lit. 54 × 7 = 31 lit. 78) environ, pourvu de 4 tubes comme on le voit sur la figure. Ces tubes ont leur extrémité filetée, de telle sorte qu'on peut les visser au centre d'une chambre à solution. L'ouverture que porte ce réservoir sur le côté est pour-

1. La quantité Q de matière dissoute envisagée est constante, qu'on la rapporte à la solution analysée, à la terre sèche, ou à l'eau du sol.

$$Q = \underset{(solution)}{s\,(500 + W)} = \underset{(terre\ sèche)}{S\,(100 - W)} = \underset{(eau\ du\ sol)}{M\,W}$$

(*Note du T.*)

2. *Bulletin*, n° 19, page 31. Bureau des sols du département de l'agriculture des Etats-Unis. 1902.

Digitized by Google

vue d'une valve à bicyclette et d'un robinet ; on peut ainsi maintenir une pression constante dans l'appareil. La pompe est une pompe ordinaire à bicyclette, dont le

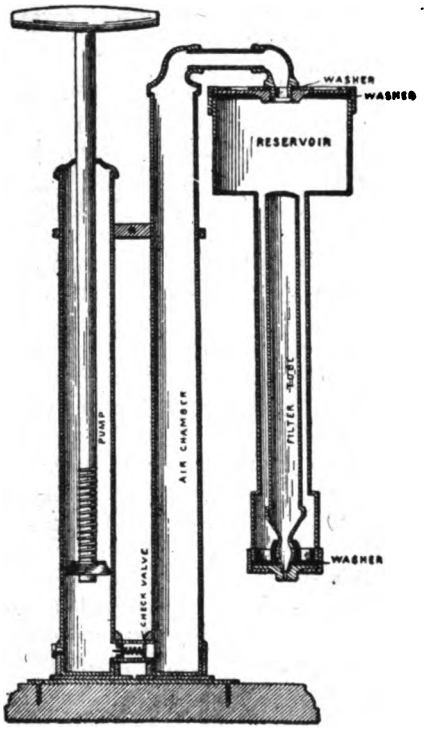


Fig. 1. — Section verticale d'un petit filtre à pompe.

cylindre mesure environ 3,5 pouces (2 cm. 5 × 3,5 = 8 cm. 75) de diamètre et 5,5 pouces (2,5 × 5,5 = 13 cm. 75) de course. C'est là un dispositif qui convient très bien aux exigences d'un petit laboratoire [1].

Sur la figure 2 on voit la construction d'un appareil plus important destiné aux grands laboratoires, et permettant la filtration simultanée de plusieurs solutions. On emploie le même réservoir à air et la même pompe que précédemment. L'appareil est pourvu d'un manomètre et les cylindres qui servent de réservoir pour les liquides à filtrer peuvent avoir des dimensions variables suivant les recherches que l'on a en vue. Le modèle de réservoir de l'appareil portatif de la

1. Voici des indications supplémentaires que nous devons à l'obligeance de M. Whitney, chef du *Bureau des sols*.

Détails concernant le réservoir à air et les cylindres filtrants. — Le réservoir à air peut être fait en tôle galvanisée, il doit avoir 20 pouces de haut (2,5 × 20 = 50 cm.) et 12 pouces (2,5 × 12 = 30 cm.) de diamètre. Il portera 4 tubulures comme on le voit sur la figure 1 mais on pourra y ajuster des robinets à gaz en cuivre jaune à double pas femelle, au lieu de clapets arrondis, comme on le voit sur la figure. L'ouverture du côté du cylindre sera fermée à l'aide d'une valve de bicyclette, ce qui permettra de maintenir une pression constante dans le réservoir. Chaque réservoir sera accompagné d'une pompe à air de 45 pouces cube (2,5 × 2,5 × 2,5 × 45 = 702 cc., 9) de capacité [3,5 pouces (8 cm.,5) de diamètre et 5,5 pouces (13 cm., 75) de long].

Les cylindres filtrants seront de la forme et de la dimension indiquées. Ils devront être brunis ou nickelés extérieurement et soigneusement nickelés ou argentés intérieurement, dans toute leur longueur.

Le filetage du gros bout du cylindre devra être bien fait, et sa section à angle droit de l'axe du cylindre de façon à ce qu'il se soutienne uniformément sous la garniture.

Chaque cylindre doit être accompagné d'un petit embout fileté à son extrémité pour le fixer d'une part au milieu du réservoir supérieur, et d'autre part à un tuyau d'arrivée d'air pouvant être fermé par un robinet.

Tout ce dispositif doit pouvoir supporter une pression de 60 livres (27 kil. environ par pouce soit 4 kil. environ par centimètre carré) et ne présenter alors ni fêlures ni fuites.

Digitized by Google

figure 4 contient 250 cc. de solution tandis que celui de la figure 1 contient 500 cc. Dans les laboratoires il est parfois nécessaire d'obtenir de grandes quanti-

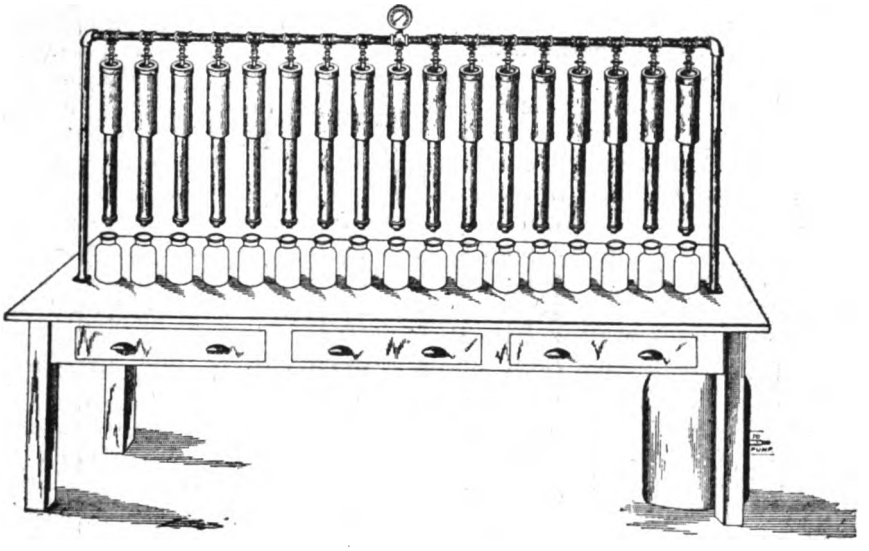


Fig. 2. — Vue d'une grande batterie de filtres pour laboratoire.

tés de solution, et on a dû construire des cylindres encore plus grands. On les voit sur la figure 4. Ils sont nickelés ou brunis extérieurement et nickelés ou

Fig. 3.— Détail de construction d'une chambre filtrante.

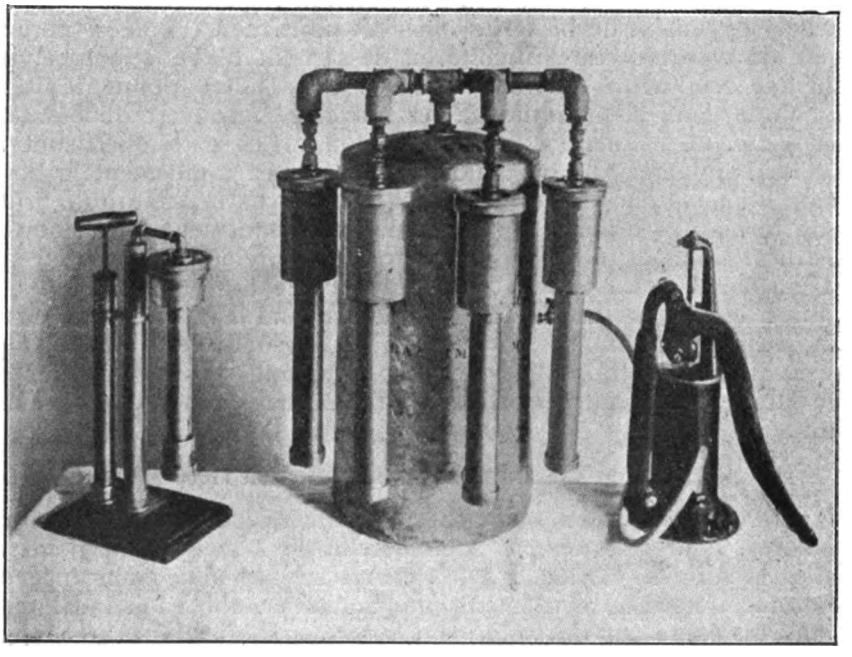


Fig. 4. — Pompe simple à une seule bougie et pompe à quatre bougies.

argentés intérieurement. Ces revêtements sont particulièrement utiles lorsqu'on veut utiliser les solutions de terres pour des expériences de cultures de végétaux. Le filetage du gros bout du cylindre doit être particulièrement soigné; sa section

Digitized by Google

doit être à angle droit, de manière à assurer un appui uniforme sur les rondelles de fermeture.

On introduit la solution trouble à filtrer dans le cylindre filtrant, après avoir dévissé ce dernier. On le remet alors en place; on ouvre le robinet qui établit la communication avec la chambre à air, et on pompe. Un filtrat parfaitement clair ne tarde pas à s'écouler de la tubulure de porcelaine. On rejette les 50 à 100 premiers centimètres cubes qui passent, afin d'éliminer l'erreur due à une légère variation de la composition de la solution dûe au pouvoir absorbant du filtre lui-même, au début du filtrage, et aussi parce que les pores de la bougie retiennent toujours une vingtaine de centimètres cubes d'eau, après que la bougie a été utilisée une fois. Le reste du filtrat est ensuite recueilli dans un récipient convenable. Il faut de 5 à 20 minutes pour obtenir ainsi la solution d'une terre. Ce temps dépend de la finesse des particules qui viennent se déposer sur les pores du filtre. Il est très court quand on opère avec une terre sableuse, même sous une pression faible. Au contraire les argiles lourdes colmatent tellement les bougies filtrantes, qu'il faut parfois au moins vingt minutes, même sous une pression de 30 à 40 livres (12 à 17 kgs) par pouce carré (6 cm. 25)[1].

On peut facilement enlever la bougie filtrante pour la nettoyer, en dévissant l'embout inférieur du cylindre et en retirant le joint de caoutchouc. On enlève alors le dépôt d'argile fine qui est resté sur la bougie, à l'aide d'une brosse à poils durs, en bouchant soigneusement l'orifice, pour éviter toute introduction d'eau. On rince ensuite à l'eau distillée. On nettoie d'autre part le cylindre de métal, puis on revisse l'appareil et on fait passer de l'eau distillée après avoir rétabli la communication avec le réservoir de compression. Ainsi nettoyé, l'appareil peut servir à une nouvelle filtration.

Lorsqu'une bougie a été utilisée plusieurs fois, son pouvoir filtrant diminue beaucoup. On constate ce fait, surtout quand on opère avec des terres riches en matière organique, et avec des solutions de végétaux. Cette imperméabilité est due au développement de bactéries dans les pores de la pâte à porcelaine. Il est très facile de vaincre cette difficulté en desséchant d'abord le tube, puis en le chauffant une demi-heure environ au rouge. Ce résultat s'obtient aisément en plaçant la bougie dans un cylindre de fer galvanisé recouvert d'amiante, mesurant environ 9 cm. de diamètre et 33 cm. de long. Les extrémités sont à-demi bouchées par de l'amiante. On peut alors amener assez rapidement la bougie au rouge, à l'aide d'un simple brûleur BUNSEN. Il n'est pas nécessaire de brûler complètement toute la matière organique, un simple charbonnement suffit pour dégager les pores obstrués. Lorsque la bougie est refroidie, on remonte l'appareil et on le lave bien à l'eau distillée. La première eau qui s'écoule est généralement colorée par de la matière organique brûlée. Ce traitement rend aux bougies leur efficacité primitive, et il est absolument nécessaire de le renouveler souvent, en particulier quand on étudie des solutions de végétaux, ou quand on recherche les nitrates des sols. En outre, il empêche l'envahissement des bougies par des organismes dénitrificateurs.

DÉCOLORATION DE LA SOLUTION DU SOL

Presque toutes les recherches colorimétriques exigent l'emploi de solutions incolores. Sauf dans les cas comme celui de l'analyse du potassium où on doit traiter la solution de façon à la débarrasser de toute substance organique, il est absolument nécessaire d'obtenir des solutions tout à fait incolores. En particulier, quand on opère sur des solutions de terres abondamment et récemment fumées, il y a presque toujours une coloration. Les échantillons de terres séchées au laboratoire donnent très souvent des liqueurs colorées, tandis que les mêmes terres prises avec leur humidité naturelle donnent des solutions incolores. — Le plus souvent on peut faire disparaître cette coloration, soit en ajoutant du charbon à la terre elle-même, au moment où on la secoue avec l'eau dans le flacon bouché, soit (et cela vaut mieux, quoiqu'il en résulte une perte de temps), en

1. Cela fait 2 à 3 kil. par centimètre carré.

Digitized by Google

ajoutant ce charbon à la solution, après filtration. Il suffit généralement de 3 à 5 gr. de charbon dans 500 cc. de solution; on agite de temps à autre et on filtre 20 minutes plus tard. On obtient ainsi presque toujours une solution parfaitement incolore. Il faut la comparer néanmoins avec de l'eau distillée, dans le colorimètre pour s'en assurer. (Si elle avait conservé encore une légère teinte, il faudrait la traiter à nouveau de la même façon.)

On n'accorde, en général, qu'au noir animal la propriété de décolorer des solutions. Il n'en est rien. En outre, le noir animal, même lorsqu'il est préparé spécialement, contient encore tellement de substances minérales, que son emploi doit être interdit dans l'étude des solutions très diluées qui nous occupent. Nous avons trouvé que pour ce travail il n'y avait d'ailleurs qu'un très petit nombre de noirs commerciaux qui puissent être utilisés. Ces noirs sont préparés en grand par la combustion partielle de pétroles ou de gaz naturels; on obtient le dépôt de fines particules charbonneuses sur des surfaces refroidies. Tous les produits commerciaux ainsi obtenus n'ont pas une même efficacité, et il est indispensable de vérifier les marques que l'on emploie. Le *Bureau des sols* fait usage, dans ses recherches, de la marque « G. Elf »[1]. Nous avons trouvé que ce noir ne modifiait pas sensiblement nos solutions, soit par apport d'impuretés, soit par l'absorption des substances minérales dissoutes. Par suite de son mode de préparation, ce noir contient quelques substances huileuses, de la classe des paraffines. On peut les enlever facilement en traitant une certaine quantité de noir par de l'eau distillée chaude, et en enlevant l'écume huileuse. On laisse le charbon se déposer, puis on enlève, le mieux possible, l'eau surnageante. On renouvelle plusieurs fois ce traitement, puis on verse le noir sur un filtre, et on sèche. Il ne reste plus de substances huileuses. On a même remarqué qu'il n'était pas utile de sécher complètement ce noir, car, légèrement humide, il est plus maniable que lorsqu'il est sec et en poudre légère.

Autres méthodes pour l'obtention des solutions de terres arables

On a pu utiliser la force centrifuge pour extraire le liquide constituant l'humidité d'une terre, à un moment donné. MM. le Dr L. J. Briggs et J. W. Mc Lane, du *Bureau des sols,* ont construit une machine centrifugeuse dans ce but. Elle consiste en trois cylindres concentriques, dont l'un, l'intermédiaire, est percé de petits trous. On place l'échantillon de terre encore humide entre ce cylindre et le cylindre intérieur, puis on fait tourner l'appareil à raison de 8.000 tours environ par minute. Le liquide constituant l'humidité de la terre passe à travers les trous et va se réunir dans le cylindre extérieur. Il est d'ordinaire parfaitement limpide, et il n'est pas utile de le filtrer. — Cet appareil permet d'amener une terre à ne plus contenir que l'optimum d'humidité nécessaire au développement des végétaux; il ne peut, malheureusement, être utilisé qu'avec des échantillons qui contiennent plus que cet optimum. Cependant, il a permis d'avoir des renseignements précieux sur la concentration existant à un moment donné dans les liquides du sol. La quantité infime de liqueur obtenue est le seul inconvénient de cette méthode et c'est pour cela qu'on l'a abandonnée.

L'appareil de Briggs et Mc Call[2], employé pour étudier les déplacements par capillarité des liquides du sol peut servir à l'obtention directe de l'humidité d'une terre. Cet appareil est formé par un tube filtrant Pasteur-Chamberland, relié par un tube de plomb à une bouteille de 2 litres où on fait le vide. (On se sert de tubes de caoutchouc rouge que l'on a rendu imperméables en les enduisant d'huile lourde de coton pour faire les raccords. On enlève d'abord avec une sonde un boudin de terre d'un diamètre égal à celui du petit bout du tube de porcelaine. Ce tube est légèrement conique et après avoir été enfoncé de force dans le trou qui lui était destiné, il s'établit une bonne liaison capillaire entre ses pores et ceux de la terre. On laisse ce dispositif en place pendant 24 heures, puis on en sépare la bouteille vide et on recueille le liquide qui s'est amassé dans la bougie. Il n'est même

1. *Journal of the american chemical society* **1904, 26,** 811.
2. *Science.* N. S. **1904, 20,** 566.

Digitized by Google

pas nécessaire de déplacer cette dernière, et on peut la vider commodément par aspiration, à l'aide d'un petit tube que l'on plonge à l'intérieur.

Comme dans la méthode précédente, cet appareil ne peut servir qu'à la séparation de l'humidité des terres éloignées de l'état sec. Il ne peut même pas servir pour des terres voisines de cet état.

Préparation et décoloration des solutions des végétaux

On peut faire des solutions de végétaux pris à l'état vert ou à l'état sec. Dans les deux cas, les solutions que l'on obtient sont colorées, mais il est possible de les avoir ensuite complètement limpides, en les traitant par du charbon.

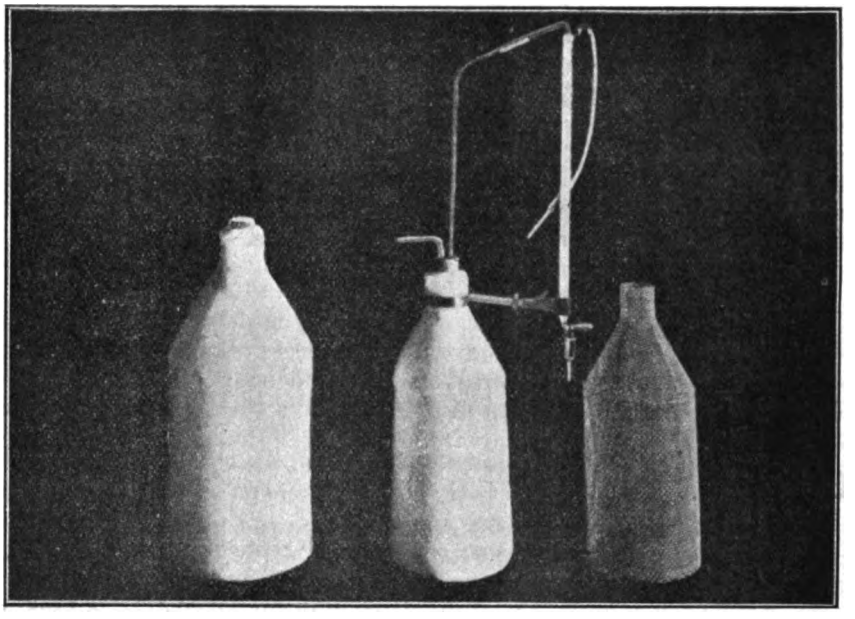


Fig. 5.— Carcasse en fil de fer et bouteilles paraffinées prêtes pour l'emploi.

Mode opératoire quand on utilise des plantes vertes. — On coupe l'échantillon en petits morceaux que l'on mélange avec soin. On pèse ensuite deux lots l'un de 100 gr., l'autre de 20 gr. Le premier sert à doser l'humidité, dont on doit tenir compte, soit que l'on rapporte les résultats trouvés en analysant la solution à la substance sèche, soit qu'on les rapporte à l'humidité de la plante. La prise d'essai de 20 gr. est placée dans un mortier de porcelaine ordinaire ou de Wedgewood (sorte de porcelaine opaque) où on la pulvérise finement. On y ajoute une partie des 500 cc. d'eau distillée d'une carafe jaugée, et on malaxe avec le pilon pendant une minute. On verse le reste des 500 cc. d'eau et on remue à nouveau avec le pilon pendant 3 minutes. On décante enfin la solution ainsi obtenue dans un flacon, pour l'y décolorer.

Cette solution, en effet, est toujours colorée en vert par de la chlorophylle. On la traite par 5 gr. du charbon dont nous avons déjà parlé (page 203) et on agite de temps en temps le mélange pendant vingt minutes. On le filtre alors avec un tube Pasteur-Chamberland, en ayant soin de rejeter les 50 premiers centimètres cubes du filtrat, comme nous l'avons expliqué pour l'obtention des solutions de terre.

Mode opératoire quand on utilise des plantes sèches. — On pulvérise finement l'échantillon dès sa sortie de l'étuve, alors que les tiges sont encore cassantes, en se servant d'un mortier ou d'un moulin. Une prise d'essai de 10 gr. de l'échantillon bien homogénéisé est placée dans un flacon bouché à l'émeri, avec 5 gr. de charbon et 500 cc. d'eau distillée. On agite fortement pendant 3 minutes, puis on laisse déposer pendant 20 minutes (en remuant de temps en temps). On filtre

Digitized by Google

en dernier lieu avec une bougie PASTEUR-CHAMBERLAND, en rejetant encore les 50 premiers centimètres cubes.

Les plantes sèches, quand on ne les traite pas par le charbon, donnent une solution plus foncée que les plantes vertes. Toutefois si la dessiccation a été faite avec soin et si les plantes ont conservé leur couleur verte, il est facile d'obtenir la décoloration parfaite par le charbon. C'est seulement dans le cas d'un chauffage exagéré de l'échantillon, que la solution obtenue est très foncée, et qu'il est parfois difficile de la décolorer complètement, même par plusieurs traitements. Il s'ensuit que l'on devra apporter le plus grand soin aux dessiccations.

Ajoutons à cette description du mode opératoire des filtrations, qu'il est nécessaire de nettoyer parfaitement et de laver les filtres immédiatement après qu'on s'en est servi. Ils sont, en effet, sujets à s'engorger par suite du développement d'organismes vivants, à l'intérieur même de leurs pores. Si ce cas venait à se produire, il faudrait traiter les bougies pour leur rendre leur efficacité primitive, en les brûlant et en les lavant, comme nous l'avons indiqué à la page 202. Etant donné que la concentration des solutions des plantes est sensiblement supérieure à celle des sols, il est prudent de conserver un lot distinct de filtres pour ce travail. Si par hasard on voulait utiliser une bougie servant aux solutions de plantes pour filtrer une solution de terre, il faudrait la brûler et la laver soigneusement ensuite avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le filtrat ait une résistance électrique comparable à celle de l'eau distillée ordinaire.

MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES

Les méthodes colorimétriques ont été imaginées pour pouvoir faire des analyses à la fois rapides et exactes, permettant le dosage de quantités minimes de substances. Ces desiderata sont communs à beaucoup de méthodes, mais de façon moins absolue. — Il est des méthodes colorimétriques qui sont rapides, mais elles ne permettent pas d'apprécier de très faibles quantités de substances. Il est absolument nécessaire en fait que ces méthodes soient rapides, afin de faciliter les recherches des chimistes toujours occupés; mais la possibilité d'apprécier des quantités infimes de matière n'est pas moins importante pour ceux qui s'occupent aujourd'hui de sciences pures et appliquées. Pour ces derniers, en effet, la rapidité des méthodes n'a qu'une importance secondaire (en admettant même qu'elle en ait une quelconque).

Plusieurs méthodes colorimétriques récentes sont aussi pénibles et peut-être même plus fastidieuses que les méthodes gravimétriques. Leur seul mérite est de permettre l'appréciation de quantités de substances que l'on ne pourrait doser par les méthodes gravimétriques. Elles ouvrent ainsi à la recherche un champ demeuré inabordable jusqu'à présent.

Dans les cas où il serait possible d'utiliser des méthodes colorimétriques rapides, on peut se demander s'il y aurait avantage à les adopter, ou à s'en tenir aux méthodes gravimétriques. Il faut alors examiner si l'exactitude relative du procédé colorimétrique se contrebalance par un gain de temps. Ce gain de temps peut avoir parfois une très grande importance, non seulement dans les travaux ordinaires de laboratoire, mais aussi dans les recherches scientifiques où il importe de connaître la quantité de substance présente à un moment donné, dans une expérience.

Dans les cas où l'on doit apprécier de très petites quantités de substances, il n'y a pas d'hésitation possible. Par contre, les méthodes gravimétriques convenablement choisies conservent toujours l'avantage lorsqu'il faut doser des quantités importantes.

Toutefois, lorsque la rapidité du dosage demeure un facteur important, il est malaisé d'opter entre les méthodes colorimétriques ou gravimétriques. Il faut alors baser son choix sur les nécessités les plus immédiates du problème à résoudre.

Pour ce qui est de l'exactitude des méthodes colorimétriques, on ne peut en parler de façon générale. En effet, des dosages colorimétriques ont été assez perfectionnés pour permettre une exactitude infiniment supérieure à celle des méthodes gravimétriques. Par contre, plusieurs méthodes colorimétriques ne donnent que

Digitized by Google

des approximations grossières. Il faut ajouter que, prises telles qu'elles sont, elles gardent encore leur utilité, car nous n'en connaissons pas d'autres plus précises. — La plupart des méthodes colorimétriques se classent pourtant entre ces deux extrêmes. FOLKARD [1], KRUSS [2] et plusieurs autres ont recherché quelles étaient les limites de précision que l'on pouvait atteindre en les employant avec soin. Il n'est pas douteux que la précision des méthodes colorimétriques ne soit pas estimée le plus souvent à sa juste valeur. On en peut donner plusieurs raisons dont voici les principales : 1° l'incapacité de beaucoup de gens à apprécier exactement les couleurs ; 2° les contaminations pendant les essais ; 3° l'emploi de réactifs impurs ; 4° enfin, l'utilisation d'appareils défectueux.

C'est surtout par la pratique que le chimiste deviendra capable de faire de bonnes comparaisons, mais il est des personnes qui ne pourront jamais apprécier même une couleur bien tranchée. Il faut prêter une grande attention à ce fait, et tout opérateur devra s'éprouver parfaitement lui-même en comparant des liqueurs étalons d'intensités variables. S'il ne peut ainsi obtenir de résultats concordants, il est inutile qu'il travaille davantage le dosage essayé. (Il est très possible pourtant qu'il puisse opérer avec précision des dosages basés sur une autre coloration.)

L'emploi de réactifs impurs et les contaminations de liqueurs pendant l'analyse sont sans excuses. Quand on fait des analyses précises, il est de la dernière importance que les solutions étalons soient préparées avec beaucoup de soin, et mises à l'abri de toute contamination. Cela est tout particulièrement vrai pour les étalons ammoniacaux et nitriques, puis pour les étalons de phosphate avec lesquels il peut en particulier s'opérer très facilement des contaminations par la silice. Les étalons doivent être conservés avec le plus grand soin. Les solutions doivent, en outre, être parfaitement limpides et ne pas contenir de particules en suspension. — Il faut que la solution étalon et la solution à étudier qu'on lui compare soient à la même température, car l'intensité de coloration des substances en dépend, par suite de la variation d'intensité de leur spectre d'absorption. Le solvant lui-même absorbe de la lumière et il est, par suite, bon de ne pas faire différer beaucoup la concentration de la solution obtenue, de celle de l'étalon. Si la solution inconnue se trouvait trop diluée il suffirait d'ajouter de l'eau distillée à l'étalon jusqu'à ce que l'on obtienne une intensité de coloration plus voisine. Les comparaisons deviennent ainsi beaucoup plus aisées, étant donné que les spectres d'absorption et par suite les couleurs transmises par beaucoup de teintures diffèrent beaucoup suivant que l'on a des solutions concentrées ou diluées.

Nous indiquons plusieurs fois dans cet article la nécessité de conserver les réactifs dans des bouteilles paraffinées, afin d'éviter toute contamination due à la solubilité des verres. On peut opérer en paraffinant des bouteilles de verre ordinaire, mais nous avons eu l'idée, comme on le voit sur la figure 5, d'employer plutôt des récipients en fil de fer paraffiné, comparables aux pots utilisés pour le développement de végétaux (tel qu'on l'indique dans le *Bulletin* n° 23 [3]). On utilisera un treillis de fil de fer à mailles de 1/8 de pouce (3 millim. environ) qui sera coupé en bandes permettant d'avoir la dimension de bouteilles que l'on désire. Les bouts seront assujettis ou soudés, ce qui constituera une carcasse très solide. Cette carcasse sera plongée ensuite à plusieurs reprises dans de la paraffine fondue jusqu'à ce qu'elle ait un revêtement suffisamment épais. Les bouteilles ainsi constituées sont particulièrement utiles pour conserver les réactifs servant aux dosages du magnésium, des phosphates et de la silice. Elles peuvent servir aussi de récipients pour la détermination de la solubilité des minéraux des roches. (Elles conviennent encore parfaitement à la conservation de l'acide fluorhydrique, et en général à la conservation des solutions alcalines.)

Nous avons trouvé, non sans peine, d'ailleurs, que les bouilloires à thé en

1. *Chemical News* **1897, 75**, 73.
2. Kolorimetrie u. Quantitative Spektralanalyse (1891).
3. LA FERTILITÉ DU SOL, *Conférence à l'association des fermiers du Rich-Neck, comté de Queen Anne (Maryland) par Milton Whitney, chef du Bureau des sols du Département de l'agriculture des Etats-Unis.* Traduit par Henri FABRE, COULET, éditeur, Montpellier, 1907. (Note du T.)

Digitized by Google

nickel plaqué, constituent d'excellent récipients pour l'eau redistillée utilisée dans les méthodes colorimétriques que nous décrivons. On peut ainsi faire chauffer aisément cette eau, lorsque cela est nécessaire, et la verser à l'aide d'un siphon en étain fixé dans le bec de la bouilloire.

Il est important d'étudier les colorimètres, car c'est d'eux que dépend non seulement l'exactitude des résultats, mais encore leur rapidité. On a inventé un grand nombre de dispositifs que nous ne pouvons discuter ici. Nous allons seulement esquisser la description des trois types les plus communément employés.

L'un d'entre eux consiste en deux vases de comparaison ayant deux parois parallèles. On y place respectivement la solution étalon et la solution à analyser puis on dilue la solution étudiée jusqu'à ce qu'elle ait une intensité de coloration identique à celle de l'étalon. Dans ce type d'appareils, l'épaisseur du liquide examiné demeure constante et l'égalité de coloration s'obtient uniquement en ajoutant de l'eau. Les comparaisons se font dans une chambre obscure convenablement construite. En général, les résultats obtenus sont précis mais demandent un temps assez long.

Un autre type d'appareils, celui que l'on emploie d'ordinaire dans les analyses d'eaux, est très critiquable parce qu'il est lent quand on veut obtenir des résultats précis, et aussi parce qu'il exige de nombreux essais distincts. Son principe consiste à faire développer une coloration dans des volumes égaux de la liqueur inconnue et de liqueurs dont on connaît les titres. On voit quelles sont les liqueurs étalons dont la coloration se rapproche le plus de celle de la solution étudiée et on fait de nouveaux essais en opérant sur de nouvelles solutions dont les titres varient dans des limites moins étendues. On finit ainsi par rencontrer une solution de titre connu dont la coloration est exactement la même que celle de la liqueur à analyser. L'appareil que l'on emploie pour faire les comparaisons consiste en cylindres de verre dont le fond est de préférence constitué par des glaces polies. Ces cylindres portent les indications de capacité, 25, 50 ou 100 cc. On les vend dans le commerce, mais leur fabrication est souvent défectueuse; en outre, ils sont généralement en verre de mauvaise qualité, parfois même teinté. Les fonds, en particulier, sont fort irréguliers et les hauteurs des indications de capacité, à partir du fond du tube, sont très variables. Il s'ensuit qu'il est essentiel de n'utiliser dans les essais que des « paires » de tubes bien assorties. Ces tubes sont, en outre, très souvent un peu effilés; il s'ensuit que la hauteur des 50 cc. du bas n'est pas la même que celle des 50 cc. du haut. Cette différence peut atteindre 10 % pour des tubes livrés par les maisons les plus recommandables. Il faut, d'ailleurs, remarquer que ce qui importe pour les mesures, c'est la hauteur de la colonne de liquide, et non son volume, car l'intensité de l'image que l'on aperçoit dépend seulement de l'épaisseur de ce liquide. Avec ce type d'appareils l'opérateur se trouve être ainsi sous la dépendance de la coïncidence exacte du volume auquel se rapporte la graduation, et de la hauteur des tubes qu'il emploie. Il faut, en d'autres termes, que les tubes dont il fait usage en les accouplant soient parfaitement assortis.

Un troisième type de colorimètre a pour principe la variation de hauteur d'une liqueur étalon jusqu'au moment où l'on aperçoit une image identique à celle qu'on voit à travers la colonne de liqueur inconnue. Ce procédé est de beaucoup le plus rapide et, lorsqu'on observe certaines prescriptions particulières, il est aussi le plus précis. Cette variation de hauteur des solutions peut s'obtenir de plusieurs façons : 1° en versant le liquide d'une burette dans l'un des tubes déjà décrits; 2° en employant un de ces tubes pourvu d'un robinet à la partie inférieure; 3° en reliant par un caoutchouc le bas d'un des tubes à un réservoir latéral pouvant se déplacer à volonté vers le bas ou vers le haut; 4° à l'aide d'un prisme ou tube à immersion. Il est assez curieux de remarquer que presque tous les cylindres employés dans les colorimètres de ce genre portent une graduation en centimètres cubes, alors qu'il est parfaitement clair que c'est la hauteur seule du liquide étalon qui détermine le titre de la solution à analyser. L'emploi de semblables échelles graduées en centimètres cubes est tout à fait critiquable et il faudrait l'abandonner. L'un des appareils que nous décrivons plus loin porte une graduation ration-

Digitized by Google

nelle en divisions indépendantes de la capacité, et par suite de la grosseur et de l'uniformité des tubes.

Description et emploi des colorimètres

Dans les travaux les plus récents de ce *Bureau*, on a utilisé un appareil analogue à celui qui a été décrit par Whitson[1]. Il comprend :

1° Un *tube mesureur* en verre incolore, de 26 mm. de diamètre et 26 cm. de long. Ce tube porte un petit ajutage à sa partie inférieure et se trouve relié par un tuyau de caoutchouc à un réservoir pouvant être déplacé de façon à faire varier rapidement la hauteur de la colonne de solution colorimétrique étalon.

2° Un *tube de comparaison*, lui aussi en verre incolore, ayant des dimensions aussi identiques que possible à celles du tube mesureur.

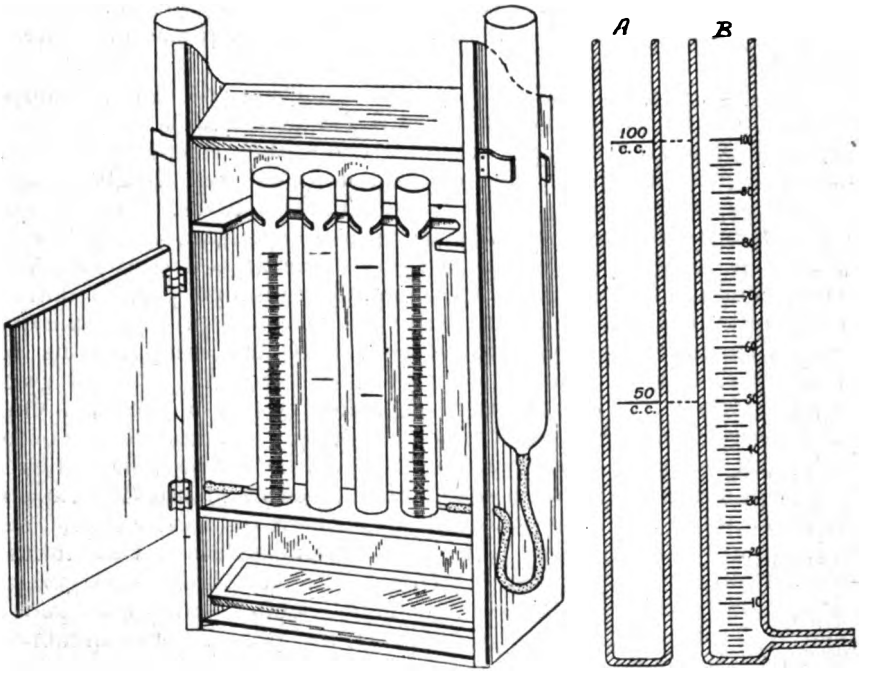


Fig. 6. — Colorimètre avec deux paires de tubes montrant leur graduation.

Les deux tubes ont des fonds parfaitement plans et horizontaux. Tout ce dispositif est monté dans une chambre particulière que l'on voit sur la figure 6. On dispose le réflecteur situé en haut de l'instrument, de façon à ce qu'il renvoie la lumière du ciel (de préférence celle du côté Nord), à travers les liquides des tubes. Ces tubes sont placés eux-mêmes sur une planchette pourvue de trous ronds. La lumière peut ainsi arriver sur le miroir inférieur d'où elle est réfléchie dans l'œil de l'observateur. Le réservoir qui contient la solution colorimétrique étalon est ensuite élevé ou abaissé jusqu'à ce qu'on obtienne deux images de même intensité sur le miroir inférieur.

Avec cette forme d'appareil, si on emploie une échelle graduée en centimètres cubes, le défaut de calibrage des tubes dont nous avons déjà parlé, est capital. Voici les conditions qu'il faudra remplir quand on graduera une paire de tubes pour ce genre de colorimètres : *Le cylindre de comparaison A* devra avoir un calibre régulier (condition malaisée à satisfaire). On gravera ensuite sur le verre les indications 50 et 100 cc. On marquera de même la hauteur qu'occupent 100 cc. dans le *cylindre-mesureur B* où on mettra la liqueur-colorimétrique-étalon. (C'est

1. *Bulletin* n° 85. Wisconsin Agricultural Experiment Station (1901).

Digitized by Google

ce cylindre qui porte une tubulure à sa partie inférieure.) On divisera ensuite en 100 parties égales la distance qui sépare la marque 100 cc. du fond du cylindre mesureur. On voit ainsi que l'échelle de ce tube mesureur B représentera en fait les centimètres cubes contenus dans le tube A. (Il faut ajouter que si ce dernier venait à être brisé, le tube gradué perdrait toute valeur car il deviendrait fort difficile d'en trouver un autre correspondant à la même échelle du tube B.) Sur la figure 6 on voit deux paires de tubes colorimétriques. Ils sont identiques, mais il est évident qu'on ne pourrait les intervertir.

Pour se servir du colorimètre on place la solution à étudier dans le *tube de comparaison A*, et il n'est pas nécessaire de l'amener à un volume déterminé. On place à son tour la solution étalon dans le réservoir. On compare alors l'intensité des deux images du miroir inférieur, et on déplace le réservoir jusqu'à ce qu'on ait des intensités de coloration égales. On lit alors la hauteur de la solution étalon dans le tube, en ouvrant le volet que l'on avait laissé fermé pendant les opérations précédentes. On modifie ensuite la hauteur du liquide en sens opposé, et on fait une nouvelle lecture. Toute détermination devrait être la moyenne de 3 lectures. Le chiffre obtenu multiplié par la proportion de substance active contenue dans chaque centimètre cube de la solution colorimétrique étalon donne la teneur de la solution du tube de comparaison.

En dehors des inconvénients déjà mentionnés pour les tubes colorimétriques ayant des graduations en centimètres cubes, cet appareil a encore quelques petits défauts. Le principal réside dans l'impossibilité de faire suivre instantanément au liquide du tube B le déplacement du réservoir. Le liquide met un certain temps à traverser le tuyau de caoutchouc, et il est impossible de faire une lecture en faisant osciller le liquide au-dessus et au-dessous du point exact cherché. Ces oscillations seraient pourtant commodes, car l'œil perçoit mieux les variations de couleur que des couleurs uniformes. Avec cet appareil on ne fait donc que s'approcher de l'égalité de teinte des tubes par des lectures différentes en-dessus et en-dessous du point exact.

On peut encore critiquer ce colorimètre à cause de son tube de caoutchouc qui est quelque peu altéré par certaines liqueurs colorimétriques, en particulier par la solution d'acide nitrique utilisée dans le dosage des phosphates, et par les solutions alcalines servant au dosage des nitrates et de l'ammoniaque. Cette détérioration du caoutchouc est particulièrement gênante dans les laboratoires où l'on doit faire tous ces dosages, ce qui nécessite soit l'emploi d'appareils séparés, soit le changement du caoutchouc des tubes pour chaque espèce d'analyse.

Le colorimètre qu'a décrit, il y a quelque temps, SCHREINER [1], et que nous employons maintenant dans nos laboratoires, évite en grande partie les inconvénients de l'appareil précédent. Les parties travaillantes de cet appareil (c'est-à-dire les parties qui demeurent en contact avec les solutions) sont entièrement en verre, et elles sont placées dans une chambre noire *ad hoc*, en bois, comme le montre la figure 7. (On a même construit une autre forme de colorimètre, avec des supports de tubes en métal au lieu de bois. En outre, dans ce dernier modèle, on peut faire tourner les deux tubes autour d'un axe vertical, ce qui permet de changer à volonté la position relative des images afin d'éviter une erreur possible due à un éclairement inégal.)

Ce colorimètre consiste essentiellement en tubes de verre gradués où l'on place la solution colorimétrique étalon et la solution à analyser. On modifie les hauteurs de liquide dans les deux tubes à l'aide de deux petits tubes à immersion A, également en verre. Ces tubes à immersion mesurent 26 cm. de long et environ 2 cm. de diamètre. Ils ressemblent à des tubes de NESSLER, et leur fond doit être plan et bien poli. Ces tubes sont assujettis par leur partie supérieure dans des supports en bois s'ajustant dans des rainures du corps du colorimètre. On peut ainsi les enlever facilement pour les nettoyer quand on change de liquide. Les tubes gradués B doivent avoir leur fond bien plan et poli; ils mesurent aussi 26 cm. de long, mais leur diamètre est d'environ 3 cm. Les divisions de l'échelle sont à un

1. *Journal of the american chemical society*, **1905, 27,** 1192.

Digitized by Google

écart de 2 mm. Sur le dos du tube il y a des repères indiquant 50 et 100 cc., ce qui permet d'amener les solutions à un volume déterminé. Ces tubes sont maintenus par une traverse en bois à mi-hauteur environ de la chambre, et ils sont assu-

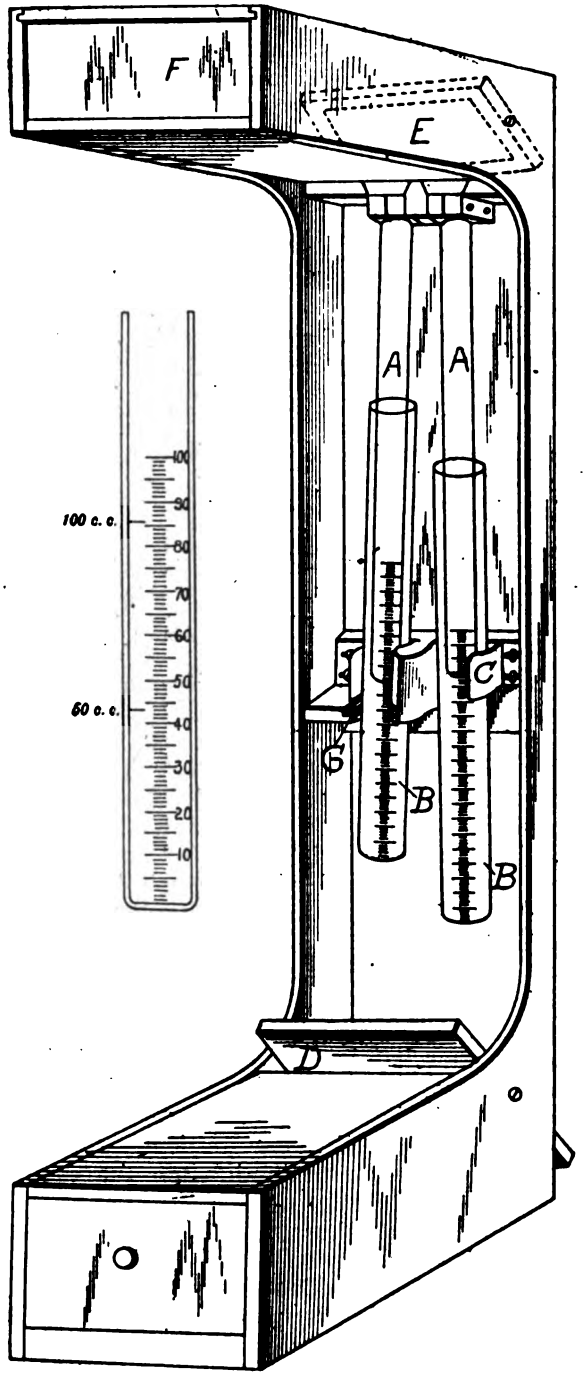


Fig. 7. — Colorimètre avec tube et graduation.

jettis par des embrasses ou crampons C en cuivre. On peut régler la tension de ces embrasses de façon à ce qu'il soit possible de déplacer sans peine, à la main, les tubes vers le haut ou vers le bas, tout en assurant leur maintien solide quand on les lâche. On voit sur la figure, que ces tubes sont placés un peu inclinés, ce

Digitized by Google

qui les fait diverger à leur partie inférieure. Ce dispositif a été imaginé parce qu'on l'a trouvé commode pour permettre à l'opérateur de voir le centre des deux tubes à immersion, tout en amenant leur partie supérieure à être côte à côte. On peut couvrir l'ouverture des tubes à immersion à l'aide d'une plaque de verre pour microscope, afin d'éviter l'introduction de poussières. Les tubes sont éclairés par le réflecteur inférieur D, constitué par une feuille de carton blanc ou par un verre opaque. Après avoir traversé ces tubes, la lumière est, par un miroir E, renvoyée en F où se trouve l'œil de l'observateur. Ce miroir E doit être autant que possible en verre incolore, car la couleur verdâtre des verres ordinaires tend à modifier la qualité de la lumière et à contrarier l'appréciation de solutions à faible titre. Ce fait s'observe surtout pour la coloration vert-jaunâtre des solutions de phosphomolybdate que l'on obtient dans le dosage des phosphates. — La chambre mesure environ 70 cm. × 32 cm. × 16 cm.

Pour faire une comparaison, on place la solution colorimétrique étalon dans l'un des tubes gradués, puis on met ce tube en place dans la chambre, avec le tube à immersion. La solution colorimétrique à analyser que l'on a amenée à un volume défini est placée de la même façon dans l'autre tube gradué de l'instrument. On fixe le tube contenant la solution à analyser à une hauteur convenable, 40 divisions, par exemple, puis l'opérateur déplace le tube contenant la solution étalon et il examine l'aspect des deux images à travers l'ouverture antérieure de l'appareil. En faisant mouvoir le tube contenant la liqueur étalon, de manière à ce que l'image soit alternativement plus claire et plus foncée que celle donnée par la solution à analyser, on peut faire une détermination rapide et exacte. Lorsque les deux images ont une même intensité de coloration, on note la division du tube gradué qui est en face de l'extrémité du tube d'immersion. On a ainsi la hauteur de la colonne de liqueur étalon donnant exactement la même intensité de coloration que la colonne connue de liqueur à analyser. Il s'ensuit que les titres de ces deux solutions colorimétriques sont en raison inverse de la hauteur de ces colonnes lue sur les tubes. Si R est la lecture faite avec la solution de titre S et r la lecture faite avec la solution colorimétrique du titre inconnu s, on a :

$$S = \frac{R}{r} S$$

La même formule s'appliquerait d'ailleurs si l'étalon était fixe, et si on déplaçait la solution inconnue, de manière à avoir des images de même intensité.

Nous allons donner trois exemples concrets : Dans le premier la solution à analyser a un concentration de même ordre que celle de l'étalon ; dans le second, elle est plus concentrée, et dans le troisième elle l'est beaucoup moins.

Exemple I. — 50 cc. d'une solution ont été évaporés et traités comme il sera indiqué pour le dosage des nitrates. La solution colorée a été amenée à 50 cc. En la comparant dans le colorimètre avec l'étalon titrant 1 millionième, on a trouvé que la lecture 40 correspondait à la lecture 50 pour l'étalon. La teneur de la solution colorée est donc $s = \frac{50}{40} \times 1 = 1{,}25$ millionième de NO^3. Dans ce cas, le titre de la solution initiale est le même que celui de la solution colorée.

Exemple II. — 25 cc. d'une solution ont été évaporés et traités comme il sera indiqué pour le dosage du potassium. En développant la couleur, on a trouvé qu'elle était très intense, et après l'avoir obtenue, on a amené la solution au volume de 100 cc. Cette solution étant encore trop colorée pour pouvoir faire une mesure précise, on en a prélevé 25 cc. que l'on a amenés à 100 cc.— En comparant cette nouvelle solution à l'étalon à 1 millionième ; on a vu que 40 divisions correspondaient à 36 divisions de l'étalon.

Donc il y a $s = \frac{36}{40} \times 1 = 0{,}9$ millionièmes de K dans la solution examinée. Etant donné les dilutions précédentes, il est évident que la solution initiale est 4 fois plus concentrée, et qu'elle titre $0{,}9 \times 16 = 14{,}4$ millionièmes de K.

Exemple III. — 100 cc. d'une solution ont été évaporés et traités comme il sera indiqué au dosage des phosphates. On a estimé que la coloration de la solution colorimétrique obtenue était trop faible pour être comparée avec précision à celle donnée par l'étalon à 10 millionièmes. On a alors dilué cet étalon de moitié avec de l'eau exempte de silice, puis on s'est servi du colorimètre. On a trouvé que 24 divisions de la solution étalon à 5 millionièmes correspondaient à

Digitized by Google

40 divisions de la solution de titre inconnu. Donc, $s = \frac{24}{40} \times 5 = 3{,}0$. Etant donné que l'on a dilué 50 cc. de la solution étalon pour en faire 100 cc., il s'ensuit que le titre de la solution à analyser est seulement la moitié du chiffre trouvé, soit 1,5 millionièmes de PO^4.

Au lieu de placer des solutions étalons dans l'un des tubes, on peut placer des verres types colorés en G, sous l'un des tubes à immersion. (On conserve ce tube afin d'avoir des images analogues sur le devant de l'appareil.) On a pu utiliser aussi les verres types de LOVIBOND [1], et la constante C de ces verres se déduit de la formule :

$$C = RS$$

dans laquelle R est le chiffre lu pour l'étalon de titre S quand les deux images ont une même intensité. — On peut parfois se servir de verres de couleurs simples, en particulier de verres jaunes pour l'analyse des nitrates, mais il faut d'ordinaire employer plusieurs verres combinés, pour reproduire la couleur de certaines solutions. L'emploi des verres colorés devient ainsi fort compliqué. Il faut, en effet, une série de verres d'intensités différentes, mais reliés par une relation simple, pour analyser les solutions diluées ou concentrées. Pour obtenir le titre s d'une solution colorimétrique à analyser, on emploie la formule :

$$s = \frac{C}{r}$$

dans laquelle C est la constante du verre coloré employé, et r le chiffre lu avec la solution à analyser.

Ces verres colorés sont parfois très utiles pour contrôler de temps à autre les solutions étalons lorsqu'on en préfère l'emploi.

Voici, en outre, comment le *Bureau* conseille d'établir les parties de verre du colorimètre : les tubes-mesureurs doivent avoir 26 cm. de long et leur diamètre *interne* doit être très voisin de 27 millim. ; (il ne doit en tous cas jamais être inférieur à 25 millim., ni supérieur à 29). — Le verre qui les constitue doit être incolore, et le fond bien plan et poli. La surface interne de ce fond en particulier doit être plane et ne pas présenter d'irrégularités sensiblement concaves ou convexes. Il faut, en outre, que le bas de ces tubes soit légèrement aplati, de manière à former un petit bourrelet externe. Enfin, ces tubes doivent porter une échelle en 100 divisions distantes de 2 millim. Cette échelle commence au niveau de la surface interne du bas des tubes, en donnant à chaque division ordinaire une longueur de 6 millim., et 12 millim. avec traits de 5 en 5 divisions. On numérote ensuite chaque 10 divisions, 10, 20, 30, etc., sur le côté droit du tube, et en partant du bas. — Sur le côté gauche de ce même tube, on grave deux indications de capacité, l'une pour 50, l'autre pour 100 cc. — Les tubes à immersion ont aussi 26 cm. de long, mais leur diamètre extérieur ne doit pas dépasser 20 millim., ni être inférieur à 18 millim. Ils doivent être d'épaisseur uniforme. Enfin leur partie inférieure doit être soigneusement aplatie et polie, avec une paroi intérieure qui ne soit pas sensiblement convexe ou concave. Ces tubes doivent être aussi en verre incolore et leur extrémité inférieure sera aplatie de façon à former un léger bourrelet externe. Ils ne doivent être pourvus d'aucune graduation ou marque de capacité.

Les tubes que fournissent beaucoup de constructeurs laissent souvent beaucoup à désirer. D'ordinaire, il n'y a que la partie extérieure de ces tubes qui soit bien polie, et la partie interne se trouve irrégulière et légèrement concave. On a alors proposé d'employer pour les travaux très précis des plaques de verre plan collées. Les images obtenues sont alors très nettes et ne montrent pas d'irrégularités dues au passage de la lumière à travers des fonds inégaux ou légèrement concaves et susceptibles d'agir comme des lentilles.

L'inconvénient de ces tubes est leur ciment qui se désagrège rapidement par le contact continu des substances tantôt acides, tantôt alcalines, des solutions colo-

1. LOVIBOND, *Journal Soc. chem. Ind.* (1894) ; voir aussi SCHREINER, *Pharmac. Review.* 1901, 19, 61.

Digitized by Google

rimétriques. On est alors obligé de remplacer le tube abîmé par un autre jusqu'à ce qu'il soit réparé.

Lorsqu'on se sert presque continuellement d'un colorimètre, c'est fort ennuyeux, et il est, somme toute, plus commode, pour un travail ordinaire, d'employer des tubes moins parfaits, avec fond fixe, que nous avons déjà décrits. M. A. B. DEPUY, de ce *Bureau*, perfectionne une méthode permettant d'aplatir et de polir la surface interne de tubes de ce genre. Il a déjà obtenu quelques bons résultats.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

La Réglementation du travail dans l'Industrie, par L. GRILLET, Inspecteur du travail dans l'Industrie, Secrétaire des Commissions départementales du travail de Rennes, Fougères et Saint-Malo. Petit in-8° (19 × 12) de 172 pages. (« Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ».) Broché, 2 fr. 50. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1906).

Ce Volume est le deuxième d'une série dans laquelle l'Auteur s'est proposé d'étudier, en se plaçant exclusivement au point de vue industriel, la législation ouvrière française.

Dans un premier Volume : « La Législation des Accidents du travail », il avait exposé la législation et fixé la jurisprudence en matière de responsabilité des accidents survenus aux ouvriers de l'industrie. Dans le présent Ouvrage, il étudie, spécialement pour les chefs d'entreprise, les conditions du travail dans les établissements industriels. Cette tâche ardue, l'Auteur non seulement l'a menée à bonne fin, mais il a réussi, par des considérations très personnelles sur ces délicates questions, à composer une œuvre aussi attrayante qu'intéressante.

Laissant de côté les questions d'hygiène et de sécurité du travail qui feront l'objet d'une étude approfondie dans les deux autres Volumes qui compléteront cette série, l'Auteur, après avoir très clairement exposé ce qu'il faut entendre par industrie, par établissements industriels, passe en revue les prescriptions diverses relatives à l'admission au travail, à la durée du travail, au travail de nuit et au repos hebdomadaire, aux tolérances et aux dérogations, au contrôle de l'Inspection, etc.

Une analyse, même succincte, de cet Ouvrage nous entraînerait trop loin. Néanmoins, il est deux points sur lesquels nous appelons tout particulièrement l'attention de nos lecteurs.

Au sujet de la durée du travail, M. GRILLET établit, dans une étude théorique et pratique de la journée de 10 heures, quelle est l'influence de la réduction de la durée du travail journalier sur le rendement industriel, et fixe expérimentalement, et non « a priori », quelle est, pour la grande majorité des industries, la limite maxima de la durée de la journée pour laquelle le rendement journalier est le plus élevé, celle, par suite, pour laquelle le travail de l'ouvrier peut être le plus intensif. Nous aurons montré toute l'importance de cette étude lorsque nous aurons dit qu'elle a été honorée d'une médaille de bronze à l'Exposition de Saint-Louis (U. S. A. 1904) et que ses conclusions ont été adoptées par plusieurs syndicats patronaux très importants.

Un deuxième point intéressant est le Chapitre consacré aux tolérances et aux dérogations. Les lois de 1848, 1892 et 1902, qui règlent la durée du travail dans l'industrie, et les décrets de 1893 et 1902 donnent le droit aux chefs d'entreprise de prolonger temporairement la durée de la journée dans certains cas, afin de leur permettre d'effectuer des travaux indispensables, urgents ou pressés. Or, beaucoup d'industriels ignorent ou connaissent mal ces dispositions qui ont eu pour but de donner plus de souplesse à l'industrie. Par exemple, dans l'imprimerie, la grande majorité des patrons n'a qu'une connaissance imparfaite des prescriptions qui les autorisent à prolonger dans certaines conditions, jusqu'à 14 heures par jour, la durée du travail. La lecture de ce Chapitre rendra donc aux chefs d'industrie les plus grands services. — X.

Manuel pratique de la fabrication des eaux et boissons gazeuses, eaux de Seltz, limonades gazeuses françaises et étrangères, vins mousseux, cidres mousseux, etc, par J. FRITSCH, ingénieur-chimiste, Lauréat de la Société

Digitized by Google

d'Encouragement. 1 vol. in-12 broché de 360 pages avec 64 figures. 3 fr. 50. Lib. H. DESFORGES, Paris (1906).

Depuis quelques années, la fabrication des eaux et boissons gazeuses a pris un grand développement en France. Mais, il manquait à cette nombreuse et intéressante catégorie d'industriels un guide pratique dans leurs opérations. L'ouvrage que nous présentons à nos lecteurs sera donc bien accueilli. Ils y trouveront, exposés avec clarté et précision, tous les renseignements dont ils peuvent avoir besoin. L'auteur, bien connu pour ses publications antérieures si appréciées, étudie successivement les matières premières employées : l'eau, les acides, les carbonates, l'acide carbonique gazeux, liquide et solide ; ensuite il traite de leur emploi judicieux dans la fabrication des eaux gazeuses.

La gazéification des vins et des cidres se pratique chez de nombreux fabricants ; mais beaucoup d'entre eux opèrent d'une manière empirique et n'atteignent pas toujours les meilleurs résultats. L'auteur a traité cette question avec ampleur ; les fabricants y puiseront des renseignements théoriques et pratiques qui les mettront sur la voie du succès. Ils y trouveront, en outre, toute une série de recettes inédites dont ils apprécieront la valeur.

Un important chapitre est consacré à la fabrication des limonades françaises et étrangères. Cette branche, qui est peut-être moins importante que celle des eaux gazeuses proprement dites, est appelée à se développer considérablement à mesure qu'augmentera le nombre des buveurs d'eaux, qui est déjà considérable. — L'application de l'acide carbonique à la conservation et aux manipulations de la bière et du vin forme l'objet des deux derniers chapitres. Les brasseurs, limonadiers et les maîtres de chais, etc., les liront avec profit et s'en inspireront dans leurs travaux. — X.

Préparation mécanique des minerais. Résumé pratique, par RIGAUD (F.), ancien Ingénieur en chef des Mines, Expert près la Cour d'Appel de Paris. Petit in-8 (19 × 12) de 190 pages avec 2 figures ; (« Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ».) Broché : 2 fr. 50. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1907).

La production des minerais métalliques comporte presque toujours l'installation d'une usine de « préparation mécanique » pour les épurer et les concentrer.

Le rôle de l'ingénieur consiste à établir le plan de cette usine, et surtout le programme des opérations, après une étude attentive de la production de la mine.

Le choix des appareils doit varier avec la nature des minerais et le but à atteindre ; l'aide-mémoire montre combien les circonstances sont différentes et indique sommairement les principes devant guider l'organisateur dans son choix pour les cas les plus fréquents de la pratique. L'auteur met le mineur en garde contre les illusions trop fréquentes sur les bénéfices réalisables par la « préparation mécanique des minerais. »

Ce que l'on trouvera surtout dans cet opuscule, c'est un ensemble de données pratiques, une analyse des conditions de fonctionnement des appareils pouvant suppléer en partie à une longue pratique industrielle et permettant d'établir pour les cas ordinaires le « schéma » des opérations, la nature, la grandeur et le nombre des organes de travail, en même temps que la production à attendre de chacun d'eux.

A ce point de vue, cet Ouvrage est le complément indispensable des Ouvrages et des catalogues spéciaux publiés par les inventeurs et constructeurs. C'est un guide précieux et indispensable aux Ingénieurs. — X.

Notions fondamentales de chimie organique, par Ch. MOUREU, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris. Un volume in-8° de VI-292 pages ; 2e édition, 7 fr. 50. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1906).

Dans cet Ouvrage, l'auteur expose les principales théories actuelles de la Chimie organique et l'étude sommaire et très générale des fonctions les plus importantes. Toutes les questions de détail ou d'intérêt secondaire ayant été volontairement écartées, ce livre doit être la trame même de nos connaissances en Chimie organique.

Ouvrir l'esprit de l'élève en l'initiant graduellement au mécanisme des transformations de la matière et en lui présentant les grandes lignes de la Science avec le relief qui leur convient, le préparer ainsi à suivre avec fruit un « Cours complet » et à faire un usage profitable des « Traités » proprement dits, tel est le but poursuivi par la publication de ce petit Ouvrage, qu'on peut considérer comme une « Introduction à l'étude de la Chimie organique ».

Les Etudiants des Facultés des Sciences, surtout ceux du cours du certificat P. C. N., ceux de l'Ecole de Pharmacie, les élèves de l'Ecole Polytechnique et de l'Ecole Centrale trouveront dans cet Ou-

Digitized by Google

vrage une base solide pour leurs études de Chimie organique. — X.

Analyse chimique industrielle, sous la direction de G. LUNGE, professeur au Polytechnicum de Zurich, traduit sur la 5e édition allemande, par Em. CAMPAGNE, ingénieur-chimiste. Premier volume : « Industries minérales ». In-8° de 640 pages, avec 105 fig. Broché, 22 fr. 50. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1906).

Ce traité d'analyse industrielle est une traduction partielle de l'important ensemble des travaux réunis et publiés par G. LUNGE, sous le titre de « Chemisch-technische Untersuchungsmethoden », lequel comprend trois volumes formant ensemble plus de 3.000 pages. Les chapitres contenus dans le premier volume de la traduction française sont extraits des deux premiers volumes de l'édition allemande. Le second volume, qui paraîtra cette même année, sera extrait du troisième tome de l'édition allemande réservé aux industries organiques.

Pour chacune des industries considérées, on envisage successivement les points suivants : 1° Analyse des matières premières ; 2° Contrôle des différentes phases de la fabrication ; 3° Essais des produits fabriqués.

Toutes les questions analytiques qui se présentent au chimiste spécialisé dans une industrie particulière sont abordées successivement et résolues par les méthodes les plus récentes et surtout les plus « pratiques ». Cet ouvrage est le résultat d'une longue expérience faite pour adapter les méthodes scientifiques au travail du laboratoire chargé de contrôler et de régler la marche des opérations industrielles.

L'ouvrage de LUNGE a obtenu le plus grand succès en Allemagne, où vient de paraître la cinquième édition. Le public français réservera un bon accueil à la traduction que M. CAMPAGNE en a fait au profit de l'industrie chimique française. — X.

Les tremblements de terre, leur origine possible, les tremblements de terre au Pérou, par Emile GUARINI, professeur à l'Ecole d'arts et métiers de Lima. In-8° de 26 pages. 2 fr. Lib. DUNOD et E. PINAT. Paris (1906).

Dans cette brochure, l'auteur rappelle les plus importantes perturbations sismiques du globe, réunit et discute les observations et les phénomènes qui précèdent ou suivent les tremblements de terre, expose les diverses théories émises pour expliquer l'origine de ces phénomènes.

M. GUARINI conclut que l'hypothèse électrique permet seule d'expliquer que la côte du Pérou est plus ravagée que beaucoup d'autres régions.

La théorie électrique s'accorde en outre avec tous les phénomènes constatés. Si le tremblement de terre était toujours d'origine électrique, il serait peut-être possible de l'éviter. On lira avec intérêt la thèse de M. GUARINI, qui ne manque ni d'originalité ni d'actualité. — X.

Les fours électriques et leurs applications industrielles, par Jean ESCARD, ingénieur diplômé du Laboratoire central d'électricité de la Société internationale des Electriciens, avec préface de Henri MOISSAN, membre de l'Institut. Un volume grand in-8° de 528 pages, avec 221 fig. et 1 planche. Broché, 18 fr. ; cartonné, 19 fr. 50. Lib. Vve Ch. DUNOD, Paris (1906).

En publiant cet ouvrage, l'auteur s'est principalement proposé de mettre dans la main des ingénieurs et des industriels un traité qui puisse complètement les renseigner sur les industries électro-thermiques qui, bien que ne datant que de vingt ans à peine, ont pris en France et à l'étranger une extension considérable.

L'appareil qui sert de base est le « Four électrique », qui permet d'obtenir des températures oscillant entre 2000° et 3500° et qui, resté longtemps confiné aux recherches de laboratoire, a pénétré dans les foyers industriels.

M. ESCARD s'est surtout attaché à établir, d'une manière précise et aussi technique que possible, les avantages que présente le Four électrique sur les procédés habituellement employés dans la métallurgie. Il a traité avec détail l'Electro-Sidérurgie ou fabrication électrothermique du fer et de l'acier, qui est réalisée aujourd'hui d'une façon si parfaite qu'elle tend à se substituer à l'usage du haut-fourneau ordinaire et du convertisseur. Les procédés KELLER, GIN, STASSANO, etc., ont été étudiés et décrits avec le plus grand soin.

Les industries électro-thermiques spéciales sont aussi étudiées à fond. Le verre, le carborundum, le silixicon, le phosphore, l'arsenic, la baryte, etc., sont autant de corps que l'on prépare aujourd'hui avec la plus grande facilité au four électrique.

Cet ouvrage est surtout remarquable par l'ordre et le grand nombre d'industries récentes qui y sont décrites. La question de l'utilisation de l'énergie électrique comme source de chaleur a été envisagée dans toute son ampleur, et les industriels y trouveront tous les renseignements qui touchent au domaine de l'électro-thermie. — X.

Digitized by Google

Les Couleurs, les Matières colorantes, les Mordants en Teinture, par H. PÉCHEUX, professeur à l'Ecole nationale d'Arts et Métiers d'Aix. 1 vol. in-16 de 96 pages, avec 20 figures, cartonné : 1 fr. 50. Lib. J.-B. BAILLIÈRE et fils, Paris (1906).

M. PÉCHEUX a étudié, dans ce petit volume de l' « Encyclopédie technologique et commerciale », la fabrication, les propriétés, les modes d'emploi des principales matières colorantes.

Il a divisé cette étude en deux grands chapitres : les matières colorantes naturelles et les matières colorantes artificielles.

Les « matières colorantes naturelles » sont celles que la nature nous offre toutes préparées, et qu'une simple opération, physique ou chimique, amène à un état de pureté suffisant pour qu'on puisse les utiliser. Ce chapitre se divise en trois paragraphes : 1° les matières colorantes d'origine minérale (oxydes, sels, etc.) ; 2° les matières colorantes d'origine végétale (bois de teinture, graines) ; 3° les matières colorantes d'origine animale (sépia et cochenille).

Les « matières colorantes artificielles » sont celles que l'industrie élabore, par des moyens souvent assez longs et pénibles, à l'aide de réactions toujours délicates. M. PÉCHEUX les a subdivisées en ; 1° matières colorantes minérales (oxydes, sels, sulfures colorés) ; 2° matières colorantes dérivées des matières organiques (de l'aniline, des phénols, de la naphtaline, etc.).

Deux tableaux permettent, à l'aide de réactifs simples, de se renseigner rapidement sur la nature d'une matière colorante organique.

L'étude des matières colorantes est précédée de considérations générales sur la nature physique ou chimique des couleurs.

Pour terminer, M. PÉCHEUX a indiqué la méthode générale employée en teinture (indication des mordants, des apprêts, etc.). — X.

Le vieillissement artificiel des Vins et des Spiritueux (Collection des Actualités Chimiques et Biologiques n° 5), par F. MALVEZIN, directeur de la Presse Œnophile. Prix : 1 fr. 50. Lib. Jules ROUSSET, Paris (1906).

La collection des « Actualités Chimiques et Biologiques » dirigée par M. le Professeur POZZI-ESCOT, vient de publier son cinquième volume sous la signature de M. MALVEZIN, Directeur de la Revue Œnophile. Ce volume traite du « Vieillissement des Vins et des Spiritueux » et c'est là un sujet que seul ne pouvait même traiter que M. MALVEZIN, qui a consacré toute sa vie, sa vive intelligence et une ténacité digne des plus grands éloges, à l'étude du vin et des spiritueux.

Ce volume est particulièrement intéressant, car il traite principalement des procédés de vieillissement artificiel qui consacrent une des plus merveilleuses conquêtes de la science, à laquelle l'illustre PASTEUR n'a pas hésité de consacrer plus de vingt années d'études journalières.

M. MALVEZIN a déjà écrit plusieurs traités sur les vins, traités qui font bonne figure dans notre littérature vinicole, le petit volume qu'offre aujourd'hui la librairie ROUSSET sort des chemins ordinaires, surtout par la clarté de son texte, par la sobriété des descriptions et leur allure scientifique, là où jusqu'ici on ne connaissait que des données un peu, sinon très intéressées !

Nous recommandons vivement ce livre à ceux qui en cette heure périlleuse s'intéressent à l'évolution scientifique de la viticulture française et mondiale, car il montre un effort louable vers l'amélioration des procédés de vinification jusqu'ici empiriques. — X.

Le celluloïd, « camphre, cellulose, nitrocellulose, celluloïd », par Fr. BOECKMANN, ouvrage traduit de l'allemand et augmenté d'un chapitre sur **La soie artificielle,** par Gustave KLOTZ, ingénieur chimiste. In-8 de 126 pages, avec 53 fig. Broché, 4 fr. 50 ; cartonné, 5 fr. 50. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1906).

Le celluloïd fut inventé par HYATT. Au début de l'emploi de ce corps, on exagéra ses dangers. La présence de nitrocellulose dans sa composition contribua pour beaucoup à lui aliéner le public. M. Fr. BŒCKMANN a cru utile de traiter à fond la question du celluloïd, afin de faire apprécier ce dernier à sa juste valeur. Après une étude sur le camphre, l'auteur s'est attaché à donner des détails sur les nitrocelluloses. Le lecteur pourra ainsi se familiariser avec ces produits et se faire une idée exacte de leurs propriétés explosibles. Les applications du celluloïd sont ensuite indiquées avec détails.

M. Gustave KLOTZ, en traduisant le travail de l'auteur allemand, a jugé utile d'y ajouter quelques nouvelles généralités sur la cellulose, ses dérivés nitrés et sur le camphre. Il a consacré quelques pages aux succédanés de ce dernier corps, leur emploi devenant de plus en plus grand.

On trouvera également, à la fin du volume, des données sur la soie artificielle. M. KLOTZ s'est occupé de la viscose et des éthers cellulosiques dont, parmi les dérivés de la cellulose, la fabrication est la plus nouvelle. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

Le 25e anniversaire de la fondation de l'Ecole de physique et de chimie industrielles

DE LA VILLE DE PARIS

PAR GEORGE F. JAUBERT
Docteur ès sciences

Dans son rapport sur la classe 47 à l'exposition universelle de 1878, M. LAUTH signala au Ministre du Commerce les craintes formulées par les industriels français en ce qui concernait l'industrie chimique. Notre pays était alors dans un état d'infériorité auquel il fallait remédier. Le rapport chercha à attirer l'attention des pouvoirs publics sur la nécessité de fournir à l'industrie des hommes ayant acquis dans le domaine des sciences physiques des connaissances suffisamment étendues pour apporter l'appui de leur savoir aux industriels.

Ce projet ne fut pas adopté par le Gouvernement, mais en 1882 la ville de Paris accepta ces idées et créa une école de Physique et Chimie industrielles, que l'on installa provisoirement dans les bâtiments abandonnés lors du transfert du collège Rollin sur la rive droite.

La direction en fut confiée à SCHUTZENBERGER, comme on le sait.

Le 4 mai dernier, un banquet a réuni, à l'Hôtel Continental, sous la présidence du Ministre du Commerce et de l'Industrie, M. DOUMERGUE, de nombreuses personnalités du monde politique, scientifique et industriel, le personnel enseignant de l'Ecole et les anciens élèves. C'est du reste l'Association des anciens élèves qui était l'organisatrice et l'instigatrice de cette fête.

Des discours ont été prononcés par MM. GUITTARD, président de l'Association des anciens élèves, LAUTH, directeur honoraire de l'Ecole de physique et chimie, HALLER, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences et directeur de l'Ecole, MARSOULAN, conseiller municipal. M. le Ministre du commerce a pris la parole en dernier et a accordé quelques distinctions honorifiques. MM. BROCHET et CHÉNEVEAU sont nommés officiers de l'instruction publique, LANTZ et MARQUIS, officiers d'académie, M. NICLOUX, chevalier du Mérite agricole.

L'Ecole de physique et chimie industrielles de la ville de Paris n'est pas encore définitivement installée quoique 25 ans soient écoulés depuis sa fondation. La *Revue* (**1902**, **5**, 113) a déjà fait connaître l'organisation et les plans de la nouvelle école, nous n'avons donc pas à y revenir, sauf pour faire savoir à nos lecteurs que l'état stationnaire actuel de la reconstruction va cesser et que deux millions seront affectés à l'achèvement de la dernière partie de l'Ecole.

Une modification heureuse a été introduite depuis 1902. Autrefois l'Ecole, entretenue par la ville de Paris, était fermée aux élèves de province, aujourd'hui elle peut recevoir 10 élèves moyennant paiement d'une indemmité.

Nous avons eu le plaisir de constater à la réunion du 4 mai que l'on n'avait eu qu'à se féliciter de cette création qui a rendu des services signalés à l'industrie française. Nous sommes persuadés qu'avec les ressources nouvelles et la direction actuelle, ce succès ne pourra que s'accentuer encore s'il est possible.

Digitized by Google

MÉTHODES DE DOSAGE

basées sur la colorimétrie, le trouble des liqueurs et la volumétrie,

EMPLOYÉES POUR LES ÉTUDES DE TERRES [1]

Par OSWALD SCHREINER et GEORGE H. FAILYER

Traduit par HENRI FABRE

Licencié ès sciences,
Répétiteur de Chimie agricole à l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier.

DETAIL DES METHODES COLORIMETRIQUES

AMMONIUM

On dose l'ammonium en se basant sur la réaction bien connue de NESSLER, telle qu'on l'utilise pour les analyses d'eaux. La méthode consiste à ajouter une solution alcaline d'iodure double de mercure et de potassium, dite *Réactif Nessler* à une solution limpide et incolore à analyser. L'alcali du réactif libère l'ammoniaque de ses sels, et lorsque la proportion en est considérable, il se forme un précipité. Mais en solutions diluées, le composé qui se forme reste dissous et provoque une coloration jaune. L'intensité de cette coloration est proportionnelle à la quantité d'ammonium de la solution. On la compare à celle que donne une solution étendue de chlorure d'amomnium étalon quand on lui fait subir un traitement identique. Les ammoniaques substituées donnent un précipité analogue, et on doit en tenir compte dans certains travaux particuliers.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Eau exempte d'ammoniaque.* — On peut la préparer en redistillant de l'eau du laboratoire légèrement acidifiée avec de l'acide sulfurique, ou même en redistillant simplement sans addition d'acide, jusqu'à ce qu'une prise de 100 cc. ne donne pas de réaction avec du réactif NESSLER (**3**). On recueille le distillat jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 1/5 du volume d'eau initial dans la chaudière. En vue de ce dosage colorimétrique de l'ammoniaque, on peut opérer rapidement en ajoutant du carbonate de soude à l'eau distillée du laboratoire jusqu'à légère alcalinité. On fait ensuite bouillir jusqu'à ce que 1/4 de cette eau soit évaporée. Les 3/4 restants peuvent être employés. L'eau exempte d'ammoniaque sert à la préparation des réactifs que nous allons indiquer, et toute contamination ammoniacale modifierait les résultats.

2) *Solution de carbonate de soude.* Une solution saturée et bouillie.

3) *Réactif Nessler.* — On prépare une solution d'iodure de potassium en en dissolvant 35 gr. dans 100 cc. d'eau; puis une solution de chlorure mercurique en en dissolvant 17 gr. dans 300 cc. d'eau On peut chauffer pour faciliter la solution du chlorure mercurique, mais il faut ensuite refroidir la liqueur obtenue, avant de l'utiliser). On ajoute la solution de chlorure mercurique à celle d'iodure de potassium jusqu'à ce qu'il n'y ait plus redissolution du précipité rouge d'iodure mercurique. On fait alors un volume de 1 litre en ajoutant à cette solution une liqueur de soude à 20 %. On ajoute enfin un peu plus de la solution de chlorure mercurique jusqu'à ce qu'il se forme à nouveau un précipité un peu durable. On laisse clarifier par dépôt, et on conserve dans une bouteille bien bouchée où l'on va puiser par petites quantités, dans un autre flacon, au fur et à mesure des besoins. Ce réactif doit avoir une couleur légèrement jaunâtre. S'il était incolore, il faudrait y ajouter un peu plus de chlorure mercurique. On vérifie de temps à autre sa sensibilité, à l'aide d'une solution très diluée de chlorure d'ammonium.

4) *Solution étalon de chlorure d'ammonium.* — Dissoudre 0 gr. 7405 de chlorure d'ammonium pur dans de l'eau exempte d'ammoniaque, puis étendre à 1 litre. On prend ensuite 10 cc. de cette solution trop concentrée et on les étend à 500 cc. Ce dernier liquide constitue la solution étalon de chlorure d'ammonium et chaque centimètre cube contient 0 milligr. 005 de NH^4.

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907, 10,** 196.

Digitized by Google

5) *Solution colorimétrique étalon.* — On peut la préparer en diluant 10 cc. de la solution (**4**) étalon de chlorure d'ammonium dans environ 90 cc. d'eau. On y ajoute 4 cc. du réactif de NESSLER (**3**), puis on complète à 100 cc. Cet étalon doit être préparé en même temps qu'on développe la coloration dans la solution à analyser. Il contient 0,5 millionièmes de NH^4.

On peut préparer de la même façon des étalons de titre différent, lorsque cela est nécessaire; mais il faut toujours employer la même quantité de réactif NESSLER par 100 cc. de solution colorimétrique.

Mode opératoire. — Si la solution est incolore et si elle ne contient pas de sels pouvant se combiner aux réactifs, on peut faire des déterminations sans distillation préalable. Dans le cas contraire, il faut distiller un certain volume de solution après avoir alcalinisé par du carbonate de soude. On rince le flacon et le réfrigérant avec de l'eau exempte d'ammoniaque. On maintient le réfrigérant complètement froid en introduisant son extrémité dans de l'eau bien exempte d'ammoniaque. On amène ensuite le distillat à un certain volume. (Cette distillation a, en particulier, l'avantage de concentrer l'ammoniaque dans le cas de solutions très étendues.)

On fait un premier essai à l'aide d'une petite quantité de solution, afin de se rendre compte de la dilution qui sera nécessaire pour obtenir une coloration aisément comparable. On peut faire cet essai en ajoutant un peu du réactif NESSLER (**3**) à quelques centimètres cubes de solution placés dans un tube à essai. S'il se forme un précipité, il faudra augmenter la dilution de la solution, et faire un nouvel essai.

La teinte de la solution doit être un léger jaune pur. Si l'on obtenait une teinte jaune foncée ou rouge, la solution serait trop riche pour être utilisée directement, et il en faudrait déterminer approximativement la quantité à étendre à 50 cc.

Pour le dosage de l'ammoniaque, le volume de solution à employer est déterminé dans l'essai précédent; on dilue la prise de solution dans environ 45 cc., puis on y ajoute 2 cc. de réactif NESSLER (**3**), et on complète à 50 cc. On prépare en même temps la solution colorimétrique étalon, et, après 5 minutes d'attente, on fait la comparaison des couleurs obtenues, en suivant l'un des procédés colorimétriques déjà cités.

POTASSIUM (Première méthode)

CAMERON et FAYLER [1] ont décrit une méthode colorimétrique indirecte pour la détermination du potassium, en se basant comme l'avait indiqué MORRELL [2] sur la couleur rouge produite par l'addition d'un excès d'iodure de potassium à la solution d'un sel platinique. La méthode consiste à précipiter le potassium à l'état de chloroplatinate après avoir enlevé l'ammoniaque par chauffage, et avoir lavé à l'alcool, comme on le fait dans la méthode gravimétrique ordinaire. Le chloroplatinate est ensuite dissous dans de l'eau et, en y ajoutant de l'iodure de potassium, on développe la couleur rouge dont nous avons parlé. On compare la solution ainsi obtenue à une solution étalon de chloroplatinate de potassium dans laquelle on a développé la même coloration.

Etant donné que l'ammoniaque donne un précipité analogue au chloroplatinate de potasse, il est absolument nécessaire d'éviter son introduction dans les réactifs servant au dosage, ou servant au lavage du chloroplatinate de potassium, de même que dans l'air du laboratoire, pendant la manipulation.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Acide sulfurique dilué.* — Réactif.

2) *Acide chlorhydrique.* — Mélanger des volumes égaux d'acide chlorhydrique concentré et d'eau.

3) *Solution de chlorure de platine.* — Dissoudre 1 gr. 73 de chlorure de platine dans 25 cc. d'eau.

1. *Journal of the American chemical society*, **1903, 25,** 1063.
2. *Journal of the American chemical society*, **1880, 2,** 145.

Digitized by Google

4) *Alcool.* — A 95 %.

5) *Solution d'iodure de potassium.* — Dissoudre 25 gr. d'iodure de potassium dans de l'eau et étendre à 100 cc.

6) *Solution étalon de chloroplatinate de potassium.* — Dissoudre 0 gr. 0621 de chloroplatinate de potassium K^2PtCl^6 soigneusement recristallisé, dans un peu d'eau, puis étendre à 1 litre. Chaque centimètre cube contient 0 millig. 01 de K.

7) *Solution colorimétrique étalon.* — On la prépare en diluant 10 cc. de la solution (**6**) étalon de chloroplatinate que l'on amène à environ 30 cc. On ajoute alors une goutte de l'acide chlorhydrique (**2**), et 0 cc. 5 de la solution (**5**) d'iodure de potassium. On laisse reposer au moins une heure pour que la coloration se développe entièrement, puis on étend à 100 cc. Cette solution colorimétrique étalon titre 1 millionième de *K*. (Il est nécessaire de développer la coloration de l'étalon au même moment que celle de la solution à analyser.)

8) *Asbeste purifié.* — On fait digérer de l'asbeste hornblende fibreux de bonne qualité dans de l'acide chlorhydrique. On le lave ensuite avec soin, et on le calcine enfin dans un récipient de platine, afin d'enlever toute trace de sels ammoniacaux. On conserve ensuite cet asbeste avec de l'alcool exempt d'ammoniaque, dans un flacon hermétiquement bouché. On peut, au lieu d'asbeste, employer de petits filtres de papier, mais il faut avoir grand soin de les laver pour leur enlever toute trace d'ammoniaque.

Mode opératoire. — On ajoute 0 cc. 5 d'acide sulfurique dilué (**1**) à un certain volume mesuré de solution à analyser (ordinairement 50 cc.) que l'on a placés dans une capsule de porcelaine. On évapore à siccité sur un bain-marie et on chasse ensuite l'excès d'acide sulfurique et de sels ammoniacaux en chauffant la capsule sur une flamme nue. Ce chauffage doit être modéré au début pour éviter les éclaboussures, puis on l'accentue pour détruire toute la matière organique. (Toutes les manipulations postérieures au lavage doivent être faites en l'absence absolue d'ammoniaque.) On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique (**2**) et de solution de chlorure platinique (**3**) à la capsule refroidie, de façon à ce qu'il y ait un excès de ces réactifs. Cette quantité dépend de la proportion de résidu, et on peut l'apprécier aisément quand on a un peu l'habitude de ce dosage. On malaxe bien le résidu à l'aide d'un petit agitateur à bout arrondi, puis on évapore la solution sur un bain-marie ou un bain de vapeur, jusqu'à siccité presque complète. On laisse l'agitateur dans la capsule pendant cette dessiccation et pendant les opérations ultérieures. — On ajoute 5 cc. d'alcool (**4**) dès que l'on enlève la capsule de sur le bain de vapeur, et on en mouille soigneusement les parois ainsi que l'agitateur. On place une quantité suffisante d'asbeste purifié (**8**) en suspension dans l'alcool, dans un petit creuset de Gooch, de manière à constituer un filtre mince mais uniforme et solide. Lorsque l'alcool s'est écoulé, on relie le filtre à une trompe, comme cela se fait d'ordinaire. Il faut seulement employer une aspiration très légère. On verse ensuite délicatement le contenu de la capsule de porcelaine sur le filtre, en s'efforçant de ne pas entraîner le résidu solide. On lave alors ce dernier, ainsi que le filtre, avec environ 3 cc. d'alcool (en rinçant d'abord la capsule et l'agitateur, comme la première fois, puis le filtre). On répète 4 fois cette opération de rinçage de la capsule et du filtre avec 3 cc. d'alcool, puis on rince le filtre seul en y versant directement 5 cc. d'alcool de la bouteille. Il n'y a plus alors qu'à sécher le tout.

Après dessiccation du filtre, on dissout le chloroplatinate de potassium précipité avec de l'eau chaude ajoutée par petites portions successives dans la capsule. On nettoie bien les bords et l'agitateur, puis on verse sur le filtre. On opère comme la première fois jusqu'à obtention d'environ 25 cc. de filtrat. On chauffe ce filtrat, et on y ajoute une goutte d'acide chlorhydrique (**2**), puis 0 cc. 5 de la solution (**5**) d'iodure de potassium. On provoque en même temps le développement de la coloration dans la solution colorimétrique étalon (**7**), comme il a été dit ci-dessus. — Après dépôt d'au moins une heure, on étend à 50 cc. la solution à essayer et à 100 cc. la solution colorimétrique étalon, puis on mesure au colorimètre le rapport de leurs titres.

Si la solution est plus riche que l'étalon, on l'étend à 100 cc., ou encore on

Digitized by Google

en prend une partie aliquote que l'on étend à 100 cc. C'est alors la solution ainsi obtenue que l'on compare à l'étalon. Si la solution à analyser est moins riche que l'étalon on réduit le titre de ce dernier en le diluant.

POTASSIUM (Deuxième méthode)

HILL[1] a imaginé, tout à fait à part, une méthode analogue, mais il produit une couleur jaune, au lieu d'une couleur rouge, comme dans la méthode précédente. Son mode opératoire est pratiquement le même jusqu'au moment de la précipitation et du lavage du chloroplatinate, mais il obtient une couleur jaune en réduisant le chloroplatinate par du chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

Voici les réactifs supplémentaires qu'il faut préparer en plus des numéros **1**, **2**, **3**, **6** et **8** de la méthode précédente.

9) *Alcool.* — A quatre-vingt pour cent.

10) *Solution de chlorure stanneux.* — Faire bouillir 75 gr. d'étain en poudre ou granulé dans 400 cc. d'acide chlorhydrique concentré, dans un ballon, jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous. Conserver avec un petit morceau d'étain dans un flacon bien bouché.

11) *Solution colorimétrique étalon.* — Comme la couleur jaune qui se développe dans cette méthode est moins intense que la couleur rouge développée dans la méthode précédente, il convient d'employer une solution colorimétrique plus concentrée. On peut la préparer en diluant 50 cc. de la solution (**6**) de chloroplatinate de potassium étalon dans environ 90 cc. On y ajoute 6 cc. de la solution (**10**) de chlorure stanneux, et on amène à 100 cc. Cette solution colorimétrique étalon titre 5 millionièmes de K. (Il faut faire développer la coloration de cet étalon en même temps que celle des solutions à analyser.) On peut préparer des solutions colorimétriques étalons de titres différents, lorsque cela devient nécessaire, mais il convient d'avoir toujours 6 cc. de la solution de chlorure stanneux par 100 cc. de solution colorimétrique.

Mode opératoire. — La méthode consiste à évaporer la solution à analyser, à brûler le résidu, puis à précipiter, laver et dissoudre le chloroplatinate de potassium, comme on le fait dans la méthode précédente. HILL emploie seulement de l'alcool à 80 % pour les lavages. La solution de chloroplatinate de potassium est amenée à environ 45 cc. On y ajoute 3 cc. de chlorure stanneux, puis on amène immédiatement à 50 cc. On fait en même temps la solution colorimétrique étalon et on détermine les titres relatifs au colorimètre, comme dans la méthode précédente. (HILL n'utilisait pas de colorimètre pour ce dosage, et faisait ses analyses par comparaisons directes dans des tubes ordinaires de NESSLER.)

MAGNÉSIUM[2]

Une méthode colorimétrique indirecte pour le dosage du magnésium a été décrite par SCHREINER et FERPIS[3]. Cette méthode consiste dans une précipitation du calcium à l'état d'oxalate, puis conversion du magnésium en phosphate ammoniaco-magnésien, comme dans la méthode gravimétrique ordinaire. Toute la silice et les réactifs en excès sont enlevés par lavage à l'eau ammoniacale. Le phosphate ammoniaco-magnésien est ensuite dissous dans de l'acide nitrique et le magnésium est dosé indirectement à l'aide de la couleur bien connue que produisent les molybdates avec les phosphates. — Etant donné que la silice donne une couleur analogue à celle des phosphates, il est essentiel de l'exclure de l'eau et des réactifs servant aux lavages du phosphate ammoniaco-magnésien.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Eau exempte de silice.* — On ne peut se servir d'eau distillée ordinaire

1. *Journal of the American chemical society*, **1903**, **25**, 990.
2. Voir aussi plus loin la méthode titrimétrique pour le dosage du magnésium.
3. *Journal of the American chemical society*, **1904**, **26**, 961.

Digitized by Google

conservée dans des récipients en verre. Il faut faire un essai des réactifs ci-dessous avec l'eau dont on dispose, et si cela est nécessaire, il faut la redistiller et la conserver dans des récipients métalliques.

2) *Solution ammoniacale.* — Réactif.

3) *Solution d'oxalate d'ammoniaque.* — Saturée.

4) *Solution de phosphate.* — Dissoudre 17 gr. 4 de phosphate de potassium K^2HPO^4 et 10 gr. de chlorure d'ammonium NH^4Cl, dans environ 900 cc. d'eau. Ajouter 50 cc. de solution ammoniacale concentrée (densité 0,9) et amener à 1 litre. 1 cc. de cette solution pourra précipiter 2 milligr. 4 de magnésium.

5) *Solution d'eau ammoniacale.* — Diluer 1 volume de solution ammoniacale (densité 0,9) dans 9 volumes d'eau. Ce liquide ne doit pas contenir de traces de silice, et c'est pour cela qu'il vaut mieux le préparer en redistillant de l'ammoniaque dans de l'eau.

6) *Acide nitrique.* — Densité 1,07.

7) *Solution de molybdate d'ammoniaque.* — Dissoudre 50 gr. de molybdate d'ammoniaque pur dans de l'eau exempte de silice. Filtrer si c'est nécessaire, et étendre à 1 litre. Conserver préférablement cette solution dans une bouteille en paraffine, afin d'éviter toute contamination due à la silice du verre.

8) *Solution étalon de phosphate.* — Dissoudre 0 gr. 3771 de phosphate de soude Na^2HPO^4, $12H^2O$ pur et récemment cristallisé dans de l'eau exempte de silice. Amener ensuite à 1 litre. Il faut conserver cette solution dans une bouteille en paraffine ou en caoutchouc. Chaque centimètre cube contient 0 milligr. 1 de PO^4.

9) *Solution colorimétrique étalon.* — On la prépare en diluant 10 cc. de la solution (**8**) étalon de phosphate dans environ 80 cc. d'eau exempte de silice. On ajoute 10 cc. d'acide nitrique (**6**) puis 8 cc. de solution de molybdate d'ammonium (**7**) et on complète enfin à 100 cc. Après repos de 20 minutes cette solution peut être utilisée : c'est une solution colorimétrique étalon titrant 10 millionièmes de PO^4, ce qui correspond à 2 millionièmes, 56 de Mg.

10) *Papier filtre.* — Doit être exempt de silice. Nous nous sommes servis nous-mêmes du SCHLEICHER et SCHULL, n°s 589 et 590 de 5 cm.

Mode opératoire. — On mesure un volume convenable de la solution à analyser (c'est ordinairement 50 cc.) et on l'évapore dans une capsule.

On y ajoute une goutte de solution (**2**) d'ammoniaque, et 2 ou 3 gouttes de la solution (**3**) d'oxalate d'ammonium. On évapore à siccité sur un bain-marie. On ajoute 1 cc. de réactif de phosphate (**4**) à la capsule refroidie, et on malaxe bien le résidu avec un agitateur de verre. On laisse déposer 2 heures. (L'agitateur est laissé dans la capsule durant ce dépôt, ainsi que pendant les opérations qui vont suivre.) On lave ensuite le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien de la façon suivante : On ajoute environ 5 cc. de la solution ammoniacale (**5**) dans la capsule. On en lave le pourtour et on verse le liquide sur un petit filtre (**10**). On répète 5 fois cette opération, puis on continue à laver le filtre et l'entonnoir jusqu'à obtention d'environ 50 cc. de filtrat. On rince une fois la capsule avec de l'eau froide que l'on verse sur le filtre de façon à le laver. On rejette les eaux de lavage et on place une bouteille propre, ou un autre récipient sous l'entonnoir. — On ajoute 5 cc. d'acide nitrique (**6**) dans la capsule, on gratte avec l'agitateur de verre, puis on verse sur l'entonnoir de façon à en mouiller tout le pourtour. On lave 5 fois la capsule à l'aide d'eau exempte de silice (5 cc. environ par lavage) puis on continue à laver le filtre jusqu'à obtention d'environ 40 cc. de filtrat. On ajoute 4 cc. de solution de molybdate (**7**) au liquide refroidi, on complète à 50 cc., puis, après 20 minutes, on fait la lecture comparativement à la solution colorimétrique étalon (**9**).

Lorsque la coloration développée est trop intense pour une comparaison directe avec la solution étalon, on opère sur une partie aliquote. Il faut avoir grand soin de mettre une quantité suffisante de réactifs quand on opère avec une quantité relativement grande de magnésium. Les quantités indiquées précédemment de 5 cc. d'acide nitrique et 4 cc. de solution de molybdate d'ammoniaque correspondent seulement à environ 0 milligr. 3 de magnésium pour 50 cc. de solution colorimé-

Digitized by Google

trique, soit 6 millionièmes. Si l'on reconnaissait la présence d'une quantité considérable de magnésium, soit à la proportion de phosphate ammoniaco-magnésien formé, soit à la couleur intense qui se produit, il serait bon d'ajouter une nouvelle quantité de réactifs afin de développer toute la coloration possible. Il faudrait diluer en même temps à l'aide d'eau exempte de silice, de façon à avoir toujours une concentration constante des réactifs, (c'est-à-dire 5 cc. d'acide nitrique et 4 cc. de solution molybdique par 50 cc. de solution.)

Si l'on se trouvait avoir à doser des quantités moindres de magnésium, et si la coloration produite était faible, il serait beaucoup plus commode de se servir pour terme de comparaison, d'un étalon ayant un titre moitié moindre.

MANGANÈSE

PICHARD [1], LEMAIRE [2], et d'autres ont trouvé par la méthode colorimétrique qu'il existe de petites quantités de manganèse dans les terres et dans les végétaux. Le principe du dosage consiste dans l'oxydation du manganèse que l'on amène à l'état de permanganate à l'aide de peroxyde de plomb et d'acide nitrique. On compare la coloration de la liqueur obtenue à la teinte d'une solution type de permanganate de potassium. Cette méthode a été imaginée en premier lieu par PICHARD [3]; elle s'appuie sur le même principe que celle de PETERS [4]. Nous allons indiquer le procédé de CLENNELL [5], que l'on ne doit employer qu'en l'absence du chlore.

Le Dr W. F. HILLEBRAND, du Service Géologique des Etats-Unis, nous a suggéré l'application de la méthode au persulfate, pour la recherche du manganèse des terres arables. Ce procédé diffère de la méthode au peroxyde de plomb que nous décrivons, par l'emploi de persulfates de potassium ou d'ammonium et de nitrate d'argent, comme oxydants destinés à transformer le manganèse en acide permanganique. S'il n'y a pas de chlore, la méthode au persulfate n'exige ni filtrations, ni décantations. Dans le cas contraire, il faut séparer le chlorure d'argent précipité à l'aide d'un filtre.

Cette méthode imaginée par MARSHALL [6] a été étudiée et mise au point par WALTERS [7] pour la détermination du manganèse dans les aciers.

DUFTY [8] a utilisé le bismuthate de soude pour l'oxydation du manganèse, également amené ainsi à l'état d'acide permanganique.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Peroxyde de plomb.* — On peut le préparer aisément quand on n'en possède pas, en mettant du minium à digérer dans de l'acide nitrique dilué, et en filtrant. Ce réactif doit être bien exempt de manganèse.

2) *Acide nitrique.* — Concentré.

3) *Solution étalon de permanganate de potassium.* — Dissoudre 0 gr. 1438 de permanganate pur dans de l'eau, ajouter 10 cc. d'acide nitrique concentré, et amener à 1 litre. Chaque centimètre cube de cette solution contiendra 0 milligr. 05 de manganèse Mn. Cette solution ne se conserve pas, et il faut la préparer pour chaque essai.

Mode opératoire. — On ajoute 10 cc. d'acide nitrique concentré (**2**) à 100 cc. de la solution à analyser. On chauffe à l'ébullition et on ajoute alors graduellement 0 gr. 5 de peroxyde de plomb (**1**). L'ébullition est maintenue ensuite quelques minutes, puis on laisse déposer la liqueur, en la refroidissant. On ramène à nouveau le volume à 100 cc. à l'aide d'eau distillée bouillie depuis peu, et froide. On agite bien, puis on filtre sur un papier de petites dimensions, en ayant soin

1. *Comptes rendus*, **1898, 126,** 560.
2. *Bullet. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, sept. 1897 et *Chemical News* (Londres), **1897, 76,** 219.
3. *Comptes rendus*, **1872, 75,** 1821.
4. *Chemical News* (Londres), **1876, 33,** 35.
5. *Engineering and mining Journal*, **1904, 78,** 827.
6. *Chemical News* (Londres), **1901, 83,** 76.
7. *Chemical News* (Londres), **1901, 84,** 239.
8. *Chemical News* (Londres), **1901, 84,** 248.

Digitized by Google

de rejeter les premières parties du filtrat. On prélève enfin un volume déterminé de ce filtrat (volume variable suivant l'intensité de coloration du liquide), et on le place dans le tube du colorimètre. On ajoute goutte à goutte la liqueur (**3**) étalon de permanganate placée dans une burette, à de l'eau distillée placée dans le second tube du colorimètre, cela jusqu'à ce que la couleur des liquides des deux tubes semble être la même.

On fait un essai à blanc dans lequel on emploie des quantités identiques d'acide nitrique, eau et peroxyde de plomb, à celles utilisées dans l'analyse, car la précision de la méthode dépend de la pureté des réactifs employés. Le filtrat de l'essai à blanc doit être incolore, ce qui prouve l'absence de manganèse, et il doit d'autre part, avoir une coloration persistant, au moins pendant 5 minutes, quand on lui ajoute 1 cc. de la solution de permanganate. On s'est ainsi assuré qu'il n'y a pas de substance réductrice dans les réactifs employés.

Les papiers filtres ont d'ordinaire une légère influence sur le permanganate, mais d'après CLENNEL, le résultat de l'analyse n'est pas sensiblement modifié si on opère comme nous l'avons dit, en rejetant les premières parties du filtrat. Une bonne précaution peut donc être de filtrer sur amiante au lieu de papier, comme cela a été décrit pour la méthode colorimétrique de dosage du potassium.

FER

On peut déceler le fer et le déterminer colorimétriquement grâce à la couleur rouge-sang qu'il donne avec les sulfocyanates, par suite de la formation de sulfocyanate ferrique. Il faut oxyder les composés ferreux et les amener au préalable à l'état ferrique. La méthode colorimétrique est due à THOMSON [1] et elle a été décrite par SUTTON [2]. — Il est possible aussi de faire des déterminations colorimétriques à l'aide de la couleur bleue produite par le ferrocyanure de potassium [3] ou, suivant la méthode très sensible décrite par PULSIFER [4], en utilisant la couleur rouge produite par l'action de l'acétyl-acétone sur les sels ferriques.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Solution de sulfocyanate de potassium.* — Dissoudre 10 gr. de sulfocyanate de potassium pur dans de l'eau et amener à 100 cc.

2) *Acide nitrique dilué.* — Diluer 30 cc. d'acide concentré pour faire 100 cc.

3) *Solution étalon de fer.* — Dissoudre 0 gr. 3502 de sulfate ferreux ammoniacal recristallisé $(NH^4)^2Fe(SO^4)^2.6H^2O$ dans de l'eau, acidifier à l'aide d'acide sulfurique, et oxyder le fer, pour l'amener à l'état ferrique, à l'aide d'une addition juste suffisante de solution de permanganate de potassium. Amener ensuite à 500 cc. Prélever 100 cc. de cette solution, et les étendre à 1 litre. Ce nouveau liquide sera la solution étalon de fer : chaque centimètre cube contient 0 milligr. 01 de fer Fe.

4) *Solution colorimétrique étalon.* — On peut la préparer en diluant 10 cc. de la solution étalon de fer (**3**) jusqu'à 80 cc. environ, en ajoutant ensuite 5 cc. d'acide nitrique dilué (**2**) et 5 cc. de la solution (**1**) de sulfocyanate de potassium. On amène à 100 cc. On a ainsi une solution étalon contenant 1 millionième de fer Fe. On peut préparer d'autres solutions étalons, de titres variés, lorsque l'utilité en est reconnue; il suffit de changer la quantité de solution étalon de fer que l'on a employée, tout en conservant la même quantité des autres réactifs.

Mode opératoire. — On évapore un certain volume de solution, jusqu'à quelques centimètres cubes que l'on traite par 2 cc. 5 d'acide nitrique dilué, et par une solution de permanganate de potasse juste suffisante pour oxyder le fer et l'amener à l'état ferrique. On dilue, pour amener le volume à environ 40 cc., et on ajoute 2 cc. 5 de la solution de sulfocyanate de potassium (**1**). On complète alors avec de

1. *Journal of the chemical society* (Londres), **1885, 47,** 493.
2. *Analyse volumétrique*, 9e édition, page 227.
3. CARNELLY, *Chemical News* (Londres), **1874, 30,** 257 et BELL *Journal of the society of chemical Industry* (Londres), **1889, 8,** 175.
4. *Journal of the American chemical society*. Easton, **1904, 26,** 967. Cet article contient en outre une bibliographie des méthodes colorimétriques et autres méthodes analytiques employées pour le fer.

Digitized by Google

l'eau, pour faire 50 cc. — On prépare en même temps une solution colorimétrique étalon, d'un titre voisin, puis on compare les deux liquides au colorimètre, ou à l'aide d'un autre dispositif colorimétrique.

TITANE

On peut déterminer exactement le titane à l'aide de la méthode colorimétrique proposée par WELLER [1]. DUNNINGTON [2] a appliqué cette méthode au dosage du titane dans les terres; c'est actuellement la méthode la plus pratique pour la recherche de cet élément dans les études minéralogiques [3].

Le principe de la méthode réside dans l'adjonction de 1 à 2 centimètres cubes d'eau oxygénée au liquide à étudier contenant 5 % d'acide sulfurique. On compare la couleur jaune qui se développe à celle d'une solution étalon de sulfate de titane traitée de la même façon.

D'après HILLEBRAND cette méthode colorimétrique vaudrait les meilleures méthodes gravimétriques.

Pour ce qui est de la préparation de la solution destinée à l'étude du titane dans les terres et dans les roches, voir les articles cités plus haut.

NITRATES

On les détermine à l'aide de la couleur qu'ils donnent quand on leur ajoute de l'acide phénoldisulfonique et que l'on alcalinise par l'ammoniaque. Cette méthode imaginée par SPRENGEL [4] a été modifiée et perfectionnée par plusieurs expérimentateurs. Nous donnerons surtout ici les indications de GILL [5] qui le premier a donné des détails précis pour la préparation du réactif le plus important: l'acide phénoldisulfonique. On discute sur la nature du composé qui se forme par l'action des nitrates sur ce réactif, mais il est certain que ce n'est pas de l'acide picrique, comme l'a dit SPRENGEL, et comme on le lit d'ordinaire dans les livres. Suivant MONTENARI [6] ce serait du dinitrophénol, mais ANDREWS [7] prétend que c'est plutôt de l'acide nitrophénol-disulfonique. — Il est très probable que ces résultats différents sont dus à la différence de constitution des réactifs mis en œuvre, par suite de leurs divers modes de préparation, et du temps pendant lequel on les a préalablement conservés.

Les chlorures, quand ils sont abondants, gênent la détermination des nitrates et il faut les enlever au préalable. Le meilleur procédé pour atteindre ce but réside dans l'emploi de sulfate d'argent bien exempt de nitrates. On peut ajouter ce sel à l'état solide et éviter ainsi la dilution de la solution primitive. Le contrôle du sulfate d'argent, pour s'assurer qu'il ne contient pas de nitrates, peut être fait en traitant un peu de ce sel solide par l'acide phénoldisulfonique employé comme réactif; on dilue avec de l'eau distillée et un peu d'eau ammoniacale. Il ne doit pas se produire la moindre coloration jaune. — Comme la plupart des sulfates d'argent commerciaux sont souillés par du nitrate en proportions suffisantes pour fausser tous les résultats, il est bon de préparer soi-même un sulfate d'argent destiné à cet usage.

La présence de faibles quantités de matière organique empêche aussi la détermination des nitrates par cette méthode. Parfois, en effet, cette matière organique produit une coloration jaune due à sa transformation par un acide fort; mais souvent elle amène une diminution considérable des nitrates, peut-être en s'oxydant à leurs dépens, et en empêchant la nitration de l'acide phénoldisulfonique. Il est par-

1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Berlin*, **1882, 15,** 2592.

2. *Proceedings of the american Association for the Advancement of Science* (Washington), **1885, 34,** 132. — *American chemical journal* (Baltimore), **1889, 10,** 36. — *The american journal of science* (New-Haven-Connecticut), **1891, 13,** 491. — *Journal of the American chemical society* **1891, 13,** 210. — *Chemical News* (Londres), **1897, 76,** 221. — Voir aussi : PELLET et FRIBOURG, *Journal of the chemical society* (Londres), **1905, 88,** 862.

3. Voir HILLEBRAND. *Bullet.* n° 176 (page 67) du service géologique des Etats-Unis. (1900).

4. Voir *Poggendorff's Annalen*, **1863, 121,** 188.

5. *Technology Quarterly* (Boston), **1894, 7,** 55; et *Journal of the American chemical society* (Easton), **1894, 16,** 122, 193.

6. *Gazzetta chimica Italiana* (Palerme). **1902, 31,** 87.

7. *Journal of the American chemical society* **1904, 26,** 388.

Digitized by Google

fois nécessaire de transformer les nitrates en ammoniaque à l'aide de couples zinc-cuivre[1]. On distille l'ammoniaque ainsi produite et on la détermine colorimétriquement. Il suffit de déterminer au préalable l'ammoniaque préexistante, puis d'en faire la déduction. — Les nitrites sont eux aussi amenés à l'état d'ammoniaque; et il en faut donc tenir compte, lorsqu'ils existent.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Acide phénoldisulfonique.* — On le prépare en mélangeant 3 gr. de phénol pur cristallisé, avec 37 grammes (20 cc. 1) d'acide sulfurique concentré (densité 1,84), puis en chauffant 6 heures à 100° C, en flacon parfaitement bouché, dans de l'eau à l'ébullition.

L'acide ainsi préparé peut cristalliser par repos, surtout pendant l'hiver. On peut le redissoudre par chauffage, ce qui permet de ne pas employer d'eau.

2) *Hydroxyde d'ammonium.* — On dilue une solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium (densité 0,9) dans un égal volume d'eau.

3) *Solution étalon de nitrate.* — On dissout 0 gr. 1631 de nitrate de potasse pur et sec dans de l'eau, puis on fait un volume de 1 litre. On prélève 100 cc. de cette solution encore trop concentrée, et on les étend à 1 litre. Le liquide obtenu constitue la solution étalon de nitrate contenant 0 milligr. 01 de NO^3 par centimètre cube.

4) *Solution colorimétrique étalon.* — On évapore à siccité 10 cc. de la solution (**3**) étalon de nitrate, dans une capsule de porcelaine, sur un bain à eau ou à vapeur. Puis on opère comme nous allons l'indiquer ci-dessous au « Mode opératoire », en amenant finalement la solution à 100 cc. La solution colorimétrique étalon contient alors 1 millionième de NO^3.

Mode opératoire. — On évapore 50 cc. (ou une quantité de la solution de nitrate variable avec sa teneur) jusqu'à siccité, dans une capsule de porcelaine, sur un bain-marie, en ayant soin de retirer la capsule dès qu'elle est complètement desséchée. On ajoute 1 cc. du réactif acide phénoldisulfonique (**1**) et on agite bien à l'aide d'une baguette de verre à bout arrondi, de manière à détacher le résidu, et à en mettre toutes les particules bien en contact avec l'acide. On laisse agir environ 10 minutes. On dilue alors en ajoutant 15 cc. d'eau et en alcalinisant à l'aide de la solution d'hydroxyde d'ammoniaque (**2**). Quand la solution est alcaline, elle prend une coloration jaune. On la dilue alors en l'amenant au volume de 50 ou 100 cc., et on la compare à la solution (**4**) colorimétrique étalon. Si la couleur est trop intense pour que la comparaison puisse se faire directement, on prélève un certain volume que l'on dilue de façon connue, puis on titre.

NITRITES

On les détermine à l'aide du procédé de GRIESS[2], modifié par ILOSVAY[3], afin d'obtenir un développement plus rapide de la couleur et d'avoir en outre des réactifs plus stables. La couleur rouge qui se développe est due à l'action de l'acide nitreux libéré, sur l'acide sulfanilique. Le composé diazoïque résultant est converti à son tour par de la naphthylamine, en acide azo-amidonaphtalène-benzène-sulfonique.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Solution d'acide sulfanilique.* — Dissoudre 0 gr. 5 d'acide sufanilique pur dans 150 cc. d'acide acétique dilué (densité 1,04).

2) *Solution d'acétate de naphthylamine.* — Faire bouillir 0 gr. 1 de naphthylamine α dans 20 cc. d'eau et filtrer à travers un tampon de coton hydrophile bien lavé, au-dessus de 180 cc. d'acide acétique dilué (densité 1,04).

3) *Solution de nitrite réactif.* — On mélange des volumes égaux de la solution (**1**) d'acide sulfanilique et de la solution (**2**) d'acétate de naphthylamine. Il ne

1. Voir SUTTON. *Analyse volumétrique*, 9e édition, page4 46; etaussi WILEY, *Analyses agricoles* I, page 540, ainsi que d'autres ouvrages.
2. *Berichte der deutschen physikalischen Gessellschaft* (Brunswick) **1879, 12,** 426.
3. *Bulletin de la Société chimique* (Paris), **1889, 12,** 347.

Digitized by Google

faut préparer que de faibles quantités de ce réactif. S'il se produit une teinte rougeâtre quand on mélange les solutions cela indique qu'elles contiennent des nitrites. Il faut dans ce cas ajouter du zinc en poudre au réactif. Ce dernier est décoloré et peut être employé après qu'on lui aura enlevé l'excès de zinc.

4) *Solution étalon de nitrite de soude.* — Dissoudre 0 gr. 0836 de nitrate d'argent pur dans de l'eau. Ajouter une solution de chlorure de sodium pur jusqu'à ce qu'il n'y ait plus précipitation de chlorure d'argent. On fait alors un volume de 250 cc. et, après avoir agité, on laisse déposer dans l'obscurité jusqu'à ce que le précipité se soit complètement séparé. On dilue 10 cc. du liquide qui surnage dans 100 cc. d'eau exempte de nitrites. On conserve cette liqueur dans une bouteille bien bouchée, à l'obscurité. Chaque centimètre cube contient 0 milligr. 01 de NO^2.

Le nitrite d'argent pur est préparé en ajoutant à une solution concentrée et chaude de 16 parties de nitrate d'argent, une solution concentrée et chaude de 10 parties de nitrite de potassium. On laisse refroidir, puis on sépare la liqueur-mère par filtration à l'aide d'une pompe filtrante. — Le nitrite d'argent est redissous dans le moins d'eau chaude possible; on laisse refroidir et on sépare à nouveau par succion les cristaux qui se forment. Ces cristaux sont séchés rapidement au bain-marie et conservés, à l'obscurité, dans des flacons bien bouchés.

5) *Solution colorimétrique étalon.* — On peut la préparer en diluant 10 cc. de la solution type de nitrite (**4**) ci-dessus, dans 80 cc. d'eau, puis en ajoutant 16 cc. de la solution de nitrite réactif et, enfin, en amenant à 100 cc. Il faut faire cette préparation en même temps que celle de la solution à analyser. Cet étalon colorimétrique contient 1 millionième de NO^2, mais on peut en préparer d'autres ayant un titre différent, lorsque cela devient nécessaire, en employant toujours la même quantité de réactif.

Mode opératoire. — On dilue, lorsque c'est utile, un volume déterminé de la solution jusqu'à environ 40 cc. On y ajoute 8 cc. du réactif de nitrite (**3**) et on amène à 50 cc. On provoque en même temps le développement de la couleur dans la solution étalon. On laisse les deux liquides au repos pendant un quart d'heure, et c'est seulement alors que l'on détermine le rapport de leurs titres, dans le colorimètre, ou par une comparaison directe àl'aide d'un autre procédé colorimétrique.

PHOSPHATES (Première méthode)

Pendant ces dernières années on a proposé plusieurs procédés pour l'estimation colorimétrique des phosphates. A peu près tous étaient basés sur la coloration jaune donnée par les phosphomolybdates en solutions acides. Citons les méthodes employées par LEPIERRE [1], JOLLES et NEURATH [2] et JOLLES [3]. En réalité la coloration des phosphomolybdates est souvent modifiée par des quantités notables de divers autres sels, comme l'a démontré WEITCH [4], mais la principale difficulté de ces procédés est la coloration identique, parfois même plus intense, que peuvent donner les silicomolybdates. D'ailleurs toutes ces méthodes cherchent surtout à éviter la coloration due à la formation de silicomolybdates, soit en enlevant la silice elle-même, soit en produisant une autre coloration, les conditions de la réaction étant modifiées dans ce but.

HEWETT [5] a imaginé une méthode colorimétrique indirecte applicable à la détermination de grandes quantités de phosphates. Elle consiste à obtenir du phosphomolybdate précipité que l'on dissout dans une solution de soude, puis on sature cette solution à l'aide d'hydrogène sulfuré. La couleur rouge jaunâtre produite est proportionnelle à la quantité de phosphomolybdate de la liqueur, et on la compare à celle donnée par une solution alcaline étalon de phosphomolybdate traitée de façon identique.

SCHREINER et BROWN [6] ont décrit une méthode colorimétrique qui peut s'em-

1. *Bulletin de la Société chimique* (Paris), **1896, 15,** 1213.
2. *Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften* (Vienne), **1898, 19,** 5.
3. *Archiv für Hygieue.* (Munich et Berlin), **1899, 34,** 22.
4. *Journal of the American chemical society*, **1905, 25,** 171. Voir aussi : SMITH, même journal, 26, 897, (1904).
5. *Journal of the American chemical society* **1905, 25,** 121.
6. *Journal of the American chemical society* **1904, 26,** 1463.

Digitized by Google

ployer avantageusement quand on n'a que de faibles quantités de phosphates. Elle consiste à convertir ces phosphates en phosphate ammoniaco-magnésien, comme on le fait dans la méthode gravimétrique ordinaire. Toute la silice, les autres sels, et même en grande partie la matière organique soluble, sont enlevés par lavage à l'eau ammoniacale. On dissout ensuite le phosphate ammoniaco-magnésien dans de l'acide nitrique, et on le dose en se basant sur l'intensité de la couleur jaune produite par l'addition de molybdate d'ammoniaque, comparée à celle de la couleur obtenue de la même façon dans une solution étalon de phosphate. Il faut seulement s'assurer qu'il n'y a pas de silice dans l'eau et dans les réactifs employés pour le lavage du phosphate ammoniaco-magnésien.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Eau exempte de silice.* — D'ordinaire l'eau mise en réserve ou distillée dans des récipients en verre ne peut être employée lorsqu'on veut avoir des résultats précis par cette méthode. Il faut faire l'essai de son eau en présence des réactifs que nous avons mentionnés, et, si on en constate la nécessité, il faut redistiller son eau en employant un condenseur et des récipients de conservation métalliques.

2) *Hydroxyde d'ammonium.* — Réactif.

3) *Solution d'oxalate d'ammonium.* — Saturée.

4) *Réactif magnésien.* — On dissout 13 gr. de chlorure de magnésium $MgCl^2.6H^2O$ et 20 gr. de chlorure d'ammonium NH^4Cl, dans environ 900 cc. d'eau. On ajoute 50 cc. de solution ammoniacale concentrée (densité 0,9), et on complète à 1 litre. 1 cc. de cette solution peut précipiter 6 milligrammes de PO^4.

5) *Solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium.* — On la prépare en mélangeant 1 volume de liqueur ammoniacale concentrée (densité 0,9) avec 9 volumes d'eau. Cette liqueur ne doit pas contenir de silice, et c'est pour cette raison qu'il vaut mieux la préparer en redistillant l'ammoniaque dans l'eau.

6) *Acide nitrique.* — Densité 1,07.

7) *Solution de molybdate d'ammoniaque.* — On dissout 50 gr. de molybdate d'ammoniaque pur dans de l'eau exempte de silice, on filtre si c'est nécessaire, et on amène le volume à 1 litre. Il vaut mieux faire cette dissolution dans une bouteille de paraffine pour éviter toute contamination par la silice du verre (voir page 2).

8) *Solution étalon de phosphate.* — On dissout 0 gr. 3771 de phosphate de soude récemment cristallisé $Na^2HPO^4.12H^2O$ dans de l'eau bien exempte de silice, puis on amène au volume de 1 litre. Il faut conserver cette solution dans une bouteille en paraffine ou en gomme. Chaque centimètre cube contient 0 milligr. 1 de PO^4.

9) *Solution colorimétrique étalon.* — On la prépare en diluant 10 cc. de la solution (**8**) étalon de phosphate, dans environ 80 cc. d'eau exempte de silice. On ajoute alors 10 cc. de la solution (**6**) d'acide nitrique, et 8 cc. de la solution (**7**) de molybdate d'ammonium. Puis on complète le volume de 100 cc. Après un dépôt de 20 minutes, la solution est prête pour l'emploi. Elle est au titre de 10 millionièmes de PO^4.

10) *Papier filtre.* — Doit être exempt de silice. Nous avons employé dans nos travaux le SCHLEICHER et SCHULL, n° 589 ou n° 590, de 5 cm. de diamètre.

Mode opératoire. — On prélève un volume convenable de la solution à étudier (généralement 50 cc.), que l'on évapore dans une capsule. On y ajoute une goutte de la solution (**2**) d'hydroxyde d'ammonium, et 2 à 3 gouttes de la solution (**3**) d'oxalate d'ammonium ; on évapore alors à sec au bain-marie. — On ajoute 1 cc. du réactif magnésien (**4**) à la capsule refroidie, on le mélange bien au résidu avec une baguette de verre, et on laisse reposer pendant 2 heures environ. Il faut laisser l'agitateur dans la capsule pendant ce temps de repos et aussi pendant toutes les opérations ultérieures. On lave alors le phosphate ammoniaco-magnésien de la façon suivante : On ajoute 5 cc. environ d'eau ammoniacale (**5**) dans la capsule, en en lavant les bords, puis on verse le liquide sur un petit filtre en papier (**10**). — On répète 5 fois cette opération et on continue à laver le filtre et l'entonnoir jus-

Digitized by Google

qu'à obtention d'environ 50 cc. de filtrat. On rince une fois la capsule avec environ 5 cc. d'eau froide et on verse sur le filtre de manière à le laver. — On rejette les filtrats, et on place sous l'entonnoir une bouteille ou un autre récipient. On ajoute 5 cc. d'acide nitrique (**6**) à la capsule, et on mouille tout le pourtour avec cet acide à l'aide de l'agitateur. On verse ensuite le liquide sur l'entonnoir de façon à ce qu'il en mouille tous les bords. On lave ensuite 5 fois la capsule avec de l'eau exempte de silice (5 cc. par lavage). On achève de laver le filtre à l'eau jusqu'à obtention d'environ 40 cc. de filtrat. On ajoute 4 cc. de la solution (**7**) de nitromolybdate d'ammoniaque, au liquide refroidi, et on complète les 50 cc. Vingt minutes plus tard on compare à la solution colorimétrique étalon (**9**).

Lorsque la couleur développée est trop intense pour une comparaison directe avec la solution étalon, on dilue une fraction de cette liqueur dans un certain volume d'eau. Il faut avoir soin d'ajouter une quantité suffisante du réactif molybdique lorsqu'on a affaire à des quantités relativement grandes de phosphates, afin d'obtenir un développement complet de la teinte.

Le fait qu'il y a une quantité considérable de phosphate sera décelé en observant la proportion de phosphate ammoniaco-magnésien précipité, ou encore l'intensité de la coloration developpée. En ce cas, il sera utile d'ajouter une nouvelle quantité de réactif afin de développer toute la coloration possible. On diluera en même temps la liqueur avec de l'eau exempte de silice, de manière à maintenir invariable la concentration des réactifs : 5 cc. d'acide nitrique et 4 cc. de solution de molybdate d'ammoniaque pour 50 cc. de solution. Lorsqu'on doit doser de très petites quantités de phosphates, la coloration produite est très faible, et il est bon, pour avoir de bons résultats, d'abaisser de moitié le titre de la solution étalon.

PHOSPHATES (Deuxième méthode)

WOODMAN et CAYVAN[1] séparent la silice en évaporant la solution mélangée d'acide nitrique, puis en chauffant le résidu pendant 2 heures au bain-marie. Ils ont trouvé qu'il y a insolubilisation complète de la silice à cette température de 100°, mais tout écart en-dessus ou en-dessous amène une redissolution. Le résidu est traité ensuite par l'eau et le phosphate dissous est déterminé en se basant sur la couleur qu'il développe avec le molybdate d'ammonium. Nous allons décrire la méthode dont le principe est dû à WOODMANN et CAYVAN, mais la proportion des réactifs à employer a été déterminée par VEITCH[2] pour obtenir le maximum de coloration.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

Il faut préparer les réactifs numéros **1**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** de la méthode précédente.

Mode opératoire. — On ajoute 3 cc. d'acide nitrique (**6**) à un certain volume de la solution à étudier, puis on évapore le tout à siccité dans une petite capsule en porcelaine sur un bain-marie. Le résidu est alors chauffé à l'étuve à 100°, pendant 2 heures. Après dessiccation on le traite par de petites quantités d'eau exempte de silice, et froide, jusqu'à ce que l'on ait environ 40 cc. de solution. On ne filtre que si c'est nécessaire. On ajoute à ce liquide 5 cc. d'acide nitrique (**6**) et 4 cc. de la solution (**7**) de molybdate d'ammoniaque. Puis on complète le volume de 50 cc. On développe en même temps la couleur dans la solution étalon (**9**) et après repos de 20 minutes, on détermine les titres relatifs.

VEITCH a montré que, s'il y a d'importantes quantités de calcium et de magnésium, il est bon d'évaporer 2 fois la solution en présence d'acide nitrique, puis de filtrer après chaque évaporation. Après chauffage à 100°, pendant 2 heures, on ajoute 5 cc. d'acide nitrique au résidu. On filtre et on lave jusqu'à obtention d'environ 45 cc. On ajoute à ce moment 4 cc. de la solution de molybdate d'ammonium, et on complète à 50 cc.

1. *Journal of the American chemical society* **1901, 23,** 96; et **1902, 24,** 735.
2. *Journal of the American chemical society*, **1903, 25,** 169.

Digitized by Google

SILICE

Etant donné que la silice donne avec l'acide molybdique une couleur presque identique à celle que produisent les phosphates, on peut mesurer simultanément les deux couleurs qui se forment. On détermine à part la proportion de phosphate, et la différence trouvée doit donc être due au silicomolybdate qui s'est produit. Comme la comparaison est faite avec une solution étalon de phosphate, il est utile de connaître les quantités relatives de phosphates (PO^4) et de silice (SiO^2) qui produisent une même intensité de coloration. VEITCH [1] a trouvé que ce rapport était 0,41 et SCHREINER [2] a trouvé 0,40.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

Ce sont les mêmes que pour la recherche des phosphates. Les 10 millionièmes de PO^4 de la solution colorimétrique étalon (**9**) donnent une couleur équivalente à 4 millionièmes de (SiO^2).

Mode opératoire. — A. — *Détermination des phosphates.* On les détermine par l'une quelconque des méthodes ci-dessus, et on exprime les résultats en millionièmes de (PO^4) dans la solution initiale.

B. *Détermination simultanée de la silice et des phosphates.* A l'aide d'une eau exempte de silice, on dilue un volume déterminé de la solution (volume qui dépend de son titre) jusqu'à environ 40 cc. On ajoute 5 cc. d'acide nitrique (**6**) et 4 cc. de la solution (**7**) de molybdate d'ammoniaque. On amène à 50 cc. La coloration qui se développe est due à la silice et au phosphate s'il en existe. Au bout de 20 minutes on fait une comparaison avec la solution colorimétrique étalon (**9**) de phosphate. Le résultat est exprimé en millionièmes de (PO^4) de la solution originelle.

Calcul de la silice x. — Le résultat B est la somme du phosphate A obtenue comme nous l'avons indiqué ci-dessus, et de la silice x. Le facteur 0,4 sert à convertir le poids de silice en la quantité de phosphate qui lui équivaut, et B se détermine à l'aide de la solution étalon de phosphate. Cette relation s'exprime par l'équation :

$$B = A + \frac{x}{0,4}$$

d'où :

$$x = 0,4\,(B - A)$$

On voit donc que pour avoir la teneur de silice en millionièmes de la solution initiale, il faut soustraire le résultat A représentant la teneur en phosphate du résultat, B représentant la silice plus le phosphate, puis multiplier cette différence par 0,4.

SILICE ET PHOSPHATES

SCHREINER [3] a montré que la silice en solutions peut donner des intensités de coloration différentes, suivant la façon dont on lui ajoute le molybdate. Les phosphates, par contre, agissent toujours de façon identique.

En employant la méthode ordinaire comme pour l'appréciation colorimétrique des phosphates, on ajoute simultanément les solutions d'acide nitrique et de molybdate. Il se développe alors une certaine intensité de coloration. Mais si on ajoute le réactif molybdique à la solution de silice, en laissant s'écouler un certain temps avant d'ajouter la solution nitrique, l'intensité de coloration produite n'est pas la même que dans le premier cas, bien qu'il y ait toujours autant de silice. Des expériences ont montré qu'il faut laisser la solution mélangée au réactif molybdique, au moins pendant une heure, avant d'y ajouter l'acide nitrique. On obtient ainsi le maximum d'effet. Il se développe une certaine coloration quand on ajoute la solution molybdique seule, mais cette coloration varie beaucoup avec les sels qui sont présents dans la réaction, avec la température, etc.. L'addition d'acide nitrique permet d'obtenir une intensité déterminée. — SCHREINER a trouvé que le rapport des

1. *Journal of the American chemical society*, **1903, 25,** 179.
2. *Journal of the American chemical society*, **1903, 25,** 1059.
3. *Journal of the American chemical society*, **1903, 25,** 1056 et **1904, 26,** 808.

Digitized by Google

intensités de coloration quand on ajoute les réactifs simultanément, ou l'acide nitrique une heure après le molybdate d'ammoniaque, était de 0,49 pratiquement 0,5). Ce chiffre a été corroboré par LINCOLN et BARKER [1].

C'est en se basant sur cette différence de coloration produite par le molybdate d'ammoniaque sur la silice, dans certaines conditions, alors que la coloration donnée par des phosphates n'est pas influencée, que l'on a basé une méthode de dosage simultanée de la silice et des phosphates. On emploie la solution colorimétrique étalon de phosphate des méthodes précédentes et on se sert du facteur 0,4 pour calculer la silice qui correspond aux phosphates. En traitant une partie de la solution contenant à la fois des phosphates et de la silice par du réactif molybdique et de l'acide nitrique mis en même temps, on obtient un certain chiffre A qui est obtenu par l'action simultanée des phosphates et de la silice. On peut écrire l'expression :

$$[1] \qquad A = y + \left(\frac{x}{0,4}\right)$$

dans laquelle y est la quantité de phosphate présent et x la quantité de silice. Le facteur 0,4 sert à convertir la silice en la quantité de phosphate qui lui équivaut colorimétriquement. A est exprimé en se basant sur l'étalon de phosphate. — Si d'autre part on traite une seconde prise de la même solution qui contient à la fois des phosphates et de la silice, par du réactif molybdique, puis, une heure après, par l'acide nitrique, on obtient un résultat différent B. Cela provient de ce que la silice n'a alors qu'un effet moitié moindre. On peut l'exprimer par l'équation :

$$[2] \qquad B = y + 0,5\left(\frac{x}{0,4}\right)$$

On a ainsi deux équations simples contenant 2 termes inconnus que l'on peut déterminer sans peine par soustraction des équations [1] et [2].

$$A - B = 0,5\left(\frac{x}{0,4}\right)$$

$$x = 0,8\ (A - B)$$

En faisant la soustraction de l'équation [1] de l'équation [2] doublée,

$$y = 2B - A$$

(A suivre.)

BIBLIOGRAPHIE

Guide du motocycliste. Les pannes, causes et remèdes ; par Ach. DELAMARRE, ancien élève de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées, Ingénieur civil. Lib. H. DESFORGES, Paris, (1906).

Beaucoup de cyclistes se figurent qu'il suffit d'enfourcher une motocyclette — la reine du jour — après s'être fait expliquer le jeu des manettes pour devenir chauffeur !... La désillusion est souvent cruelle, car la première panne laisse les novices désarmés.

Et cependant rien n'est plus simple qu'une moto, et il faut avouer qu'à moins de casser une bielle, on est impardonnable de ne pouvoir rentrer à l'étape.

L'expérience à acquérir n'est pas bien longue, surtout quand un patricien comme M. Ach. DELAMARRE sait vous faire profiter de celle qu'il a acquise le long des routes. La lecture de sa brochure évitera au débutant de tâtonner, de chercher au hasard les causes qui empêchent son moteur de tourner, en lui indiquant le moyen de diagnostiquer à coup sûr le mal, et, en bon médecin, de le guérir immédiatement. — X.

Les argiles réfractaires, « gisements, composition, examen, traitement et emploi », par le professeur Dr Carl BISCHOF, traduit sur la 3e édition allemande, par O. CHEMIN, ingénieur en chef des ponts et chaussées en retraite. — In-8° de 604 pages, avec 93 fig. Broché, 18 fr. ; cartonné, 19 fr. 50. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1906).

L'industrie des argiles réfractaires remonte à une très haute antiquité. Mais ce n'est qu'à une date relativement récente qu'elle a pris le développement considérable que l'on constate aujourd'hui.

1. *Journal of the American chemical society*, **1904, 26, 975.**

Digitized by Google

Avec les progrès qu'a faits en particulier la métallurgie du fer et de l'acier, les exigences imposées aux matériaux réfractaires ont augmenté et il a fallu se livrer à des études méthodiques des matières premières pour pouvoir bien établir leurs propriétés et déterminer les meilleures conditions de leur emploi. On peut en dire autant pour ce qui touche la préparation du zinc, du gaz d'éclairage, des pots et cuves de verrerie, etc.

Il n'existait jusqu'ici en France aucun ouvrage qui donnât un résumé méthodique et complet de tout ce que l'on sait sur ce sujet. C'est pour répondre à ce besoin bien constaté que M. CHEMIN publie la traduction de l'ouvrage allemand du Docteur-Professeur Carl BISCHOF, l'un des spécialistes les plus connus, qui traite le sujet de la manière la plus complète. Ce livre, qui est à sa troisième édition en Allemagne, jouit d'une réputation justement méritée et constitue en quelque sorte le bréviaire des fabricants de produits réfractaires. C'est rendre un véritable service aux industriels français que de leur faire connaître. — X.

Fabrication de la glucose, de la dextrine et de l'amidon soluble, par J. FRITSCH, ingénieur-chimiste. 1 vol. in-8°, 218 pages et 33 figures dans le texte. Prix : broché, 6 fr. Lib. Jules ROUSSET, Paris (1906).

Les industries qui s'occupent des transformations de la fécule et de l'amidon ont été, dans ces derniers temps, l'objet de nombreuses études et recherches qui, en l'absence de journaux spéciaux, sont restées à peu près ignorées des fabricants. Ces études et recherches, déduction faite du déchet que laisse inévitablement le flot sans cesse montant des inventions nouvelles, contiennent cependant de sérieux éléments de progrès. L'auteur, dont les industriels connaissent l'éclectisme éclairé, s'est efforcé de les mettre à la portée des praticiens dans le volume que nous examinons.

Son travail contient l'exposé net et précis de la fabrication de la glucose, de la dextrine et de l'amidon soluble, d'après les procédés anciens et modernes. La théorie n'y a qu'une petite place, suffisante cependant pour exposer la marche des multiples réactions qui s'accomplissent dans les différentes transformations de l'amidon. La table des matières indique suffisamment l'ordre suivi dans les questions traitées, et nous n'y insisterons pas.

Ce volume est à peu près le seul du genre qui ait été publié depuis cinquante ans. Nous avons la confiance qu'il répondra pleinement à l'attente de ceux auxquels il s'adresse. D'ailleurs, le grand nombre de souscriptions qui sont parvenues à l'éditeur avant même l'apparition de l'ouvrage prouvent assez qu'il répond à un véritable besoin et que l'auteur a fait une œuvre vraiment utile. — X.

L'alcool dénaturé, par VARENNE (E.), Docteur de l'Université de Paris, membre de la Commission extra-parlementaire de l'alcool, ancien Distillateur. Petit in-8 (19 × 12) de 169 pages. (« Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ».) Broché, 2 fr. 50. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1906).

L'alcool dénaturé, déjà très employé, est destiné à prendre une place fort importante parmi les matières premières de l'industrie qui trouve en lui une source puissante d'énergie. A ce titre, il méritait une étude spéciale, qui n'avait pas encore été faite et que donne le présent ouvrage, dans lequel l'examen de ce produit a été limité à l'étudier d'une façon générale, abstraction faite des nombreux détails que son importance ne pouvait manquer de fournir.

Après un historique de l'alcool dénaturé depuis son origine, qui remonte à 1814, l'auteur passe à sa composition et fait l'étude de ses divers produits constituants.

L'alcoométrie de l'alcool dénaturé ainsi que son analyse forment deux parties essentielles de sa connaissance, et un chapitre spécial a été consacré à chacune d'elles.

L'alcool dénaturé étant encore trop souvent détourné de son véritable rôle utilitaire par l'emploi frauduleux qui en est fait dans les liquides destinés à l'alimentation, il était indispensable de le signaler, aussi l'ouvrage fournit-il, sur ce sujet, un certain nombre d'excellentes pages.

Régi par une réglementation administrative qui s'efforce d'être bienveillante, l'alcool dénaturé a donné lieu à un certain nombre de règlements, dont quelques-uns ont été abrogés ou modifiés ; un chapitre, consacré à la partie administrative, donne tous ceux actuellement en vigueur et que, suivant le proverbe, « nul ne doit ignorer », du moins parmi les producteurs et les consommateurs.

Enfin, cette question de l'alcool dénaturé ayant été mise à l'étude à une Commission extra-parlementaire, l'ouvrage donne les résultats des travaux de cette Commission et se termine par le Rapport magistral de M. TROOST, Président de l'Académie des Sciences. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

Nouvelle méthode d'analyse des gaz combustibles

PAR

GEORGES DE VOLDERE,
Ingénieur Industriel.
Répétiteur de Chimie industrielle et de Chimie analytique à l'Université de Gand.

GUILLAUME DE SMET,
Ingénieur Industriel.

Notre théorie sur l'analyse des gaz combustibles que nous avons publiée dans la *R. G. C.* (T. IX, n° 22, 2 décembre 1906, p. 365) a donné lieu à une nouvelle méthode d'analyse de ces gaz, qui permet de trouver avec des moyens simples et couramment usités, tous les constituants, soit individuellement, soit par groupe nettement déterminé (*Loc. cit.*, p. 396, Tableau I), ceci dépendant de la nature du mélange gazeux qu'il faut analyser. Avant d'en décrire la théorie, nous voulons passer brièvement en revue les méthodes qui sont pour ainsi dire devenues classiques. Nous envisagerons les méthodes générales de WINKLER [1], de PFEIFFER [2] et d'autres auteurs, appliquées à l'analyse du gaz d'éclairage épuré que l'on peut considérer comme un mélange des gaz : N, O^2, CO^2, CO, H^2, C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^mH^{2n-6}, c'est-à-dire les gaz qui ont fait l'objet de notre théorie précédente. Il va de soi que notre méthode s'applique à n'importe quel mélange des gaz précités, mais il nous a paru utile de prendre le gaz d'éclairage comme type pour mieux faire comprendre l'exposé qui va suivre.

WINKLER commence l'analyse par l'absorption de l'anhydride carbonique au moyen de la potasse caustique; or, SAINTE-CLAIRE DEVILLE [3] a démontré que le benzol est également absorbé partiellement. Si donc on ne veut entamer l'analyse *spéciale* du benzol et de ses homologues, on commet naturellement une erreur assez importante du fait que l'on considère comme gaz inerte une vapeur qui présente un intérêt capital, notamment dans le gaz que nous envisageons.

Il fait ensuite usage de l'acide sulfurique fumant, lequel absorbe tous les hydrocarbures proprement dits, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-6}, sauf le méthane et ses homologues. A part l'absorption éventuelle d'une portion du benzol par la potasse, la somme globale trouvée est évidemment exacte, mais dans bien des cas cela est insuffisant, soit pour la connaisance plus approfondie du gaz, soit pour le calcul du pouvoir calorifique: il faudrait au moins connaître le volume de chaque groupe en particulier, ce à quoi nous sommes parvenus.

Après avoir éliminé l'oxygène au moyen du pyrogallate de potassium, WINKLER dose l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux, réactif peu pratique et peu sûr du fait qu'une solution plus ou moins vieille peut céder de l'oxyde de carbone ; aussi faut-il avoir recours à deux absorptions distinctes, la première avec une solution ayant déjà servi, la seconde avec une solution fraîche ou du moins ayant peu servi.

Restent enfin le méthane et l'hydrogène que l'on dose par combustion; nous avons démontré dans notre théorie (*R. G. C., loc. cit.*, p. 400, *Problème* I) quelles graves erreurs l'on commet en supposant que le méthane est le seul hydrocarbure proprement dit, de la série C^nH^{2n+2}; d'ailleurs ce problème a été traité dans l'ouvrage cité et nous y avons dit comment il convenait d'en faire l'analyse et montré que l'on pouvait s'assurer si le méthane était seul représenté, chose qui jusqu'ici n'avait pu être faite par aucune autre méthode. Enfin, pour finir, on calcule la teneur en azote par différence; ce résultat se ressent naturellement des erreurs commises antérieurement.

D'autres auteurs procèdent comme suit : absorption par la potasse caustique, sur laquelle il importe de faire les mêmes observations que précédemment. Ils con-

1. WINKLER, Cl. : *Lehrbuch der technischen Gasanalyse*, troisième éd. 1901.
2. PFEIFFER, O. : voir LUNGE : *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, II Bd., p. 593.
3. SAINTE-CLAIRE DEVILLE : *Journal des Usines à Gaz*, 1889, p. 13.

Digitized by Google

tinuent par l'emploi de l'eau de brome dans le but d'absorber l'ensemble des hydrocarbures lourds (C^nH^{2n+2} exceptés) alors que WINKLER [1] a prouvé que le benzol n'est absorbé que lentement et incomplètement par ce réactif. Les auteurs qui, malgré ces recherches et celles de HABER et OECHELHAUSER [2], font suivre cette absorption par un traitement à l'acide nitrique fumant risquent qu'une partie du benzol ne soit déjà enlevée et en outre ils oublient que TREADWELL et STOKES [3] ont démontré que l'acide nitrique fumant absorbe également une partie de l'oxyde de carbone qui reste dans ce mélange et qui ne peut par aucun moyen être enlevé au préalable. Généralement, ils continuent l'analyse comme le fait WINKLER et nous avons émis notre manière de voir à cet égard.

Enfin, considérons la façon d'opérer de PFEIFFER décrite par l'auteur même dans le traité d'analyses de LUNGE. L'auteur commence également par la potasse, puis absorbe la benzine par une solution ammoniacale de nitrate de nickel, ensuite la totalité des hydrocarbures lourds, qu'il considère comme étant de l'éthylène seul, si la benzine a été déjà absorbée, par une agitation pendant cinq minutes avec de l'eau de brome. Mais nous sommes en droit de douter de l'exactitude de cette méthode en lisant quelques pages plus loin, à propos du dosage spécial de la benzine, cette phrase écrite par le même auteur : « ...Depuis on est parvenu à doser volumétriquement les vapeurs de benzine en les absorbant par le nitrate de nickel ammoniacal. Le seul inconvénient de cette méthode c'est que l'*éthylène est absorbé simultanément* [4]. » En supposant même que la benzine soit seule absorbée, le fait de considérer tous les autres hydrocarbures comme étant de l'éthylène n'est que fort peu concluant et l'observation faite précédemment sur l'intérêt de connaître quelque chose en plus sur la nature de ces différents hydrocarbures s'applique ici. Après l'élimination de l'oxygène par le phosphore, il reste un mélange que l'auteur considère comme devant être $CO + H^2 + CH^4$ alors qu'en réalité il peut être composé de $CO + H^2 + C^nH^{2n+2}$. PFEIFFER analyse ce gaz par une combustion totale et unique ; nous avons montré dans l'exposé de notre théorie générale (*R. G. C., loc. cit.*, p. 404, *Problème* II) les erreurs que l'on peut commettre en opérant de la sorte.

Cet exposé, très concis il est vrai, permettra néanmoins de comprendre que les méthodes actuelles sont peu exactes, et peu concluantes au point de vue de la valeur réelle d'un gaz.

Mais il existe des moyens spéciaux pour doser certains gaz en particulier. On en trouvera une étude suffisamment complète dans les traités cités plus haut, ceux de LUNGE et de WINKLER ; on constatera aisément que les méthodes employées notamment pour le dosage du benzène, de l'éthylène, de l'acétylène, sont longues, peu pratiques au point de vue industriel et même laissent à désirer quant à leur exactitude. D'ailleurs presque toutes ces méthodes spéciales ne donnent pas seulement un gaz unique mais, en général, également ses homologues. Dans la plupart des cas notre méthode ne donne également que l'ensemble d'un groupe faute d'absorbants appropriés, mais comme on le verra nous ne devons, pour cela, pas recourir à des moyens spéciaux et au surplus nous pourrons dire si le groupe est représenté par un ou plusieurs gaz.

Pour bien comprendre l'exposé théorique de notre nouvelle méthode que nous appellerons « *Méthode mixte* » il faut se rappeler les trois lois fondamentales de l'analyse par combustion et qui sont :

PREMIÈRE LOI : Par une combustion complète et unique il n'est pas possible de faire l'analyse d'un mélange gazeux contenant plus de deux gaz d'une même série [5] et encore faut-il connaître la formule respective de chaque gaz.

1. WINKLER, Cl. : *Zeitschrift für anal. Ch.* **1889**, p. 285.
2. HABER et OECHELHAUSER : *Ber. d. deutschen Chem. Ges.* **1896**, **29**, p. 2.700.
3. TREADWELL et STOKES. *Berl. Ber.* **21**, p. 31. (L'acide nitrique transforme partiellement l'oxyde de carbone en acide carbonique, lequel est absorbé par KOH qu'il faut nécessairement employer pour éliminer les vapeurs acides dégagées par suite du traitement à l'acide nitrique.)
4. Cette phrase est extraite du livre précité de LUNGE, traduit par E. CAMPAGNE. *Analyse chimique industrielle.* **1906**, p. 336, I.
5. Nous avons subdivisé les gaz combustibles en cinq groupes ou séries, savoir :
a) $C^n H^{2n+2}$, H^2 ; *b*) $C^n H^{2n}$; *c*) $C^n H^{2n-2}$; *d*) $C^n H^{2n-4}$, O^2, CO ; *e*) $C_n H^{2n-6}$, CO^2.

Digitized by Google

DEUXIÈME LOI : Par une combustion complète et unique il n'est pas possible de faire l'analyse d'un mélange gazeux contenant plus de trois gaz appartenant à des séries différentes et encore faut-il connaître la formule respective de chaque gaz.

Remarque : Il est possible de séparer trois gaz dont deux appartiennent à la même série.

TROISIÈME LOI : Par une combustion complète et unique il n'est pas possible de déterminer le volume de plus de deux groupes distincts et encore faut-il connaître la nature de chacun d'eux.

Corollaire I : Il est possible de séparer un groupe déterminé d'avec un gaz connu celui-ci n'appartenant pas à ce groupe.

Corollaire II : Il est possible de séparer un gaz inconnu mais appartenant à un groupe déterminé d'avec un gaz connu, celui-ci n'appartenant pas à ce groupe.

Nous faisons abstraction ici des exceptions possibles, il suffit de s'en référer au travail original ; d'ailleurs comme nous l'avons dit, ces exceptions offrent peu d'importance au point de vue pratique et ne changeraient en rien l'ensemble de la méthode.

On voit donc qu'il nous a suffi de satisfaire par certains moyens aux différentes conditions exprimées par nos lois, c'est-à-dire à séparer et à grouper les différents gaz, de manière à obtenir des données suffisantes se rapportant, soit :

1° à un ou deux gaz connus d'un même groupe (1re loi).

2° à deux ou trois gaz connus de groupes différents (2e loi).

3° à un mélange de gaz appartenant à un ou deux groupes connus (3e loi).

Pour arriver à ce but, nous avons combiné la méthode par absorption avec celle par combustion. Comme absorbants nous employons des réactifs sur lesquels les principaux auteurs sont d'accord quant à la valeur absorbante.

Nous avons réuni sous forme de tableau les différents réactifs couramment employés avec l'appréciation de leur pouvoir absorbant.

Les absorbants que nous avons choisis ne sont guère qu'au nombre de quatre, savoir : la potasse caustique, le pyrogallate de potassium, l'acide nitrique fumant et l'eau de brome (ou l'acide sulfurique fumant à 25 % SO^3).

Dans ce qui va suivre, nous nous dispenserons de décrire les détails de chaque opération et tout ce qui concerne pour mener à bonne fin une absorption et une combustion eudiométrique ou sur fil de platine incandescent. Nous supposerons ramenés à un même volume pris comme unité, les résultats que nous obtenons après chaque opération. Soit :

A^1, A^2, A^3.... les volumes de gaz que l'on prélève pour effectuer la 1re, la 2e, la 3e opération.

C^1, C^2, C^3.... les contractions après combustion ou absorption.

D^1, D^2, D^3.... les volumes d'anhydride carbonique formé par combustion.

Première opération : COMBUSTION TOTALE. — On prélève A^1 cc. du gaz à analyser, on ajoute une quantité convenable d'air et on en fait la combustion totale. Après le temps normal pour équilibrer la température et les niveaux, on fait la lecture de la contraction C^1. On absorbe ensuite l'anhydride carbonique, on annote la diminution de volume D^1, enfin on élimine l'oxygène en excès par le pyrogallate de potassium. Si B' est le volume d'oxygène ajouté, Ox le volume d'oxygène en excès, on aura :

$$A^1 + B' - (C^1 + D^1 + Ox) = \text{Azote}.$$

Ce résultat est du reste donné par la différence des volumes avant et après les opérations en ayant soin de retrancher l'azote ajouté sous forme d'air.

Cette combustion est nécessaire pour notre méthode, laquelle exige la connaissance de C^1 et D^1 ; mais au moyen d'une absorption supplémentaire de l'oxygène en excès on trouve l'azote ; cette absorption n'est pas inutile car pour faire une combustion dans des conditions favorables, il faut voir si l'oxygène a été employé dans une certaine proportion et en quantité suffisante. Dans la suite, nous aurons encore l'occasion de chercher l'azote, ce qui constitue un précieux contrôle et un réel avantage.

Deuxième opération : ABSORPTION PAR LE PYROGALLATE DE POTASSIUM. — On prélève un volume A^2 du gaz primitif et on fait agir le pyrogallate de potassium.

Digitized by Google

Réactifs utilisés pour l'analyse des gaz

GAZ	Potasse caustique	Pyrogallate de potassium	Chlorure cuivreux acide	Chlorure cuivreux ammoniacal	Eau de brome	Acide sulfurique concentré	Acide sulfurique fumant (25 o/o SO^3)	Alcool	Acide nitrique fumant
H^2								p. s. (B)	
CO^2	t. s. (B) s. (C) s. (W)	t. s. (B) s. (C) s. (W)		s. (W)				s. (C)	
CO			t. s. (B) s. (C) s. (W)	t. s. (B) s. (C) s. (W)					p. s. (TREADWELL et STOKES)
O^2		t. s. (B) s. (C) s. (W)	s. (B) s. (C) s. (W) ap. 5 min.	s. (B) s. (C) s. (W) ap. 5 min.				p. s. (B)	
C^2H^2			s. (B) s. (C) s. (W)	s. (B) s. (C) s. (W	s. (B) lentem. au comm. s. (C) s. (W)	s. (B) ap. 1/2 heure s. (W)	s. (B) s. (W)	s.(B) 6 vol.	
C^nH^{2n-2} (à partir de n = 3)			t. s. (B) s. (W)	s. (B) s. (W)	s. (B)	t. s. (B) s. (C) s. (W)	t. s. (W)	p. s. (B)	
C^2H^4			s. (B) s. (W)	s. (B) s. (W)	s. (B)	s. (B) ap. 1/2 heure i. (C) s. (W)	t. s. (B)	s. (B) s. (C)	
C^nH^{2n} (à partir de n = 3)			s. (B)	s. (B)	s. (B) s. (C) s. (W)	t. s. (B) s. (C) s. (W)	t. s. (B) s. (W)	s. (B)	
C_nH^{2n+2}								s. (B) proportionn. à la valeur de n.	
C^nH^{2n-6}	p. s. (W)				s.(B) p. à p. s.(C) id. s. (W)	s.(B) p. à p. s. (W)	t. s. (B) s. (W)	t. s. (B)	t. s. (B) s. (C) s. (W)

Abréviations : B., BERTHELOT ; C., CARNOT ; W., WINKLER ; t. s., très soluble ; s., soluble : p. s., peu soluble ; i., insoluble.

Digitized by Google

Comme on le sait, les gaz absorbés sont: l'*oxygène*, l'*acide carbonique* et une partie du *benzol* que nous représentons par $\frac{1}{a}$. On mesure la diminution de volume ou contraction C^2, ainsi que le volume restant R^2, dont on prélèvera pour les opérations ultérieures deux parties A^3, A^4.($R^2 = A^3 + A^4$).

Troisième opération: COMBUSTION TOTALE. — Le volume A^3 est additionné de la quantité nécessaire d'air et brûlé complètement. On mesure C^3, D^3. Il est évident que la différence des contractions $C^1 - C^3$ et des volumes d'anhydride carbonique $D^1 - D^3$ provient des gaz $O^2 + CO^2 + \frac{1}{a} C^6H^6$ qui étaient présents lors de la première combustion et qui ne le sont plus dans celle-ci. Comme nous connaissons le volume C^2 de ces gaz disparus, nous possédons ainsi des données suffisantes pour établir trois équations qui permettront de trouver les trois gaz en question: c'est une application directe de la deuxième loi, car nous avons trois gaz dont deux seulement appartiennent au même groupe. Ce problème a été traité dans le travail antérieur (*R. G. C., loc. cit.*, p. 403, *Problème* I). Il suffira d'en donner les résultats:

$$x = (D^1 - D^3) - \frac{12}{5}(C^1 - C^3) \qquad CO^2$$

$$y = C^2 + 2(C^1 - C^3) - (D^1 - D^3) \qquad O^2$$

$$z = \frac{2}{5}(C^1 - C^3) \qquad \frac{1}{a} C^6H^6$$

Contrôles: $C^2 > 0$ [1].

1° Dans tous les cas il faut $C^1 \geqq C^3$. Il est évident que l'on ne peut avoir $C^1 < C^3$, car cela est impossible à priori et puis on aurait une valeur négative pour le benzol (z), ce qui serait une absurdité.

2° Si $C^1 > C^3$ il faut en même temps que:

$$D^1 - D^3 \geqq \frac{12}{5}(C^1 - C^3) \qquad (1)$$

3° Dans aucun cas on ne peut avoir $y < 0$, ce qui implique la nécessité d'avoir:

$$2(C^1 - C^3) - (D^1 - D^3) \geqq - C^2 \qquad (2)$$

En additionnant les relations (1) et (2) on obtient:

$$C^2 \geqq \frac{1}{6}(D^1 - D^3)$$

4° Si $D^1 = D^3$, il faut que $C^1 = C^3$, mais l'inverse n'est pas nécessairement vrai.

Si l'une des conditions précédentes n'est pas remplie ou si d'une manière générale l'on obtient une valeur négative pour l'une des inconnues, c'est un signe que l'on a mal opéré et il ne reste plus qu'à recommencer la dernière combustion. Si les nouveaux résultats que l'on obtient sont identiques aux premiers, on en conclut que les deux premières opérations ou l'une d'elles a été mal effectuée et il faudra recommencer l'analyse. Il est un fait qu'en pratique il sera fort difficile d'obtenir des résultats théoriquement exacts, mais on pourra dans certains cas, faire des suppositions qui n'entraîneront qu'à des erreurs négligeables toutes choses égales d'ailleurs. Ainsi, si l'on trouve $D^1 = D^3$, il faut nécessairement $C^1 = C^3$; mais si C^1 diffère fort peu de C^3 on peut supposer sans trop s'écarter de la réalité que $C^1 = C^3$; en effet, $D^1 = D^3$ veut dire que la quantité de CO^2 contenue dans le gaz est nulle ou très minime, et que la quantité de benzol

1. Si $C^2 = 0$ la combustion se rapportant à cette absorption donnera évidemment $C^1 - C^3 = 0$ $D^1 - D^3 = 0$; en somme il sera inutile de la faire et l'on pourra passer à l'absorption suivante.

$C^2 < 0$ est une absurdité, mais montre immédiatement qu'il y a eu entrée d'air, ou bien dégagement de gaz de l'absorbant.

Les mêmes observations peuvent être faites pour des cas analogues.

Digitized by Google

absorbé par la potasse est infiniment petite, car il faut noter que par la combustion un volume de benzol donne lieu à six fois son volume d'anhydride carbonique. Il importe encore d'ajouter que les résultats que l'on obtient en pratique ne sont pour cela pas sans erreurs si l'on trouve pour x, y, z des valeurs positives, mais nous croyons qu'aucune méthode employée jusqu'ici ne donne autant de moyens de vérification et autant de garanties. D'ailleurs, les erreurs relatives sont plus petites dans notre méthode puisqu'elles se partagent entre plusieurs gaz à la fois.

Quatrième opération : ABSORPTION PAR L'ACIDE NITRIQUE FUMANT. — Le restant A^4 (voir *2e opération*) est soumis à l'action de l'acide nitrique fumant. On absorbe ainsi ce qui reste du groupe C^nH^{2n-6} et éventuellement une partie $\frac{1}{b}$ de l'oxyde de carbone (CO); la contraction C^4 après absorption des vapeurs nitreuses par KOH, représente leur volume global. Ce qui reste est divisé en deux parties: $R^4 = A^5 + A^6$.

Cinquième opération : COMBUSTION TOTALE. — Le volume A^5 est brûlé comme précédemment. On mesure C^5, D^5. Encore une fois les différences $C^3 - C^5$, $D^3 - D^5$ sont dues à la disparition des gaz absorbés par l'acide nitrique, c'est-à-dire $\frac{1}{b}CO + (1 - \frac{1}{a})C^nH^{2n-6}$. C'est une application à notre 3e loi: le tableau III (*R. G. C., loc. cit.*, p. 406) donne directement les relations (voir également : *loc. cit.*, p. 407, *Problème* III.).

On a donc:

$$(3) \qquad x = C^4 + 2(C^3 - C^5) - (D^3 - D^5) \qquad \frac{1}{b}CO$$

$$(4) \qquad y = (D^3 - D^5) - 2(C^3 - C^5) \qquad (1 - \frac{1}{a})C^nH^{2n-6}$$

de plus:

$$N = \frac{2(D^3 - D^5) - 2(C^3 - C^5) - C^4}{(D^3 - D^5) - 2(C^3 - C^5)} \geq 6$$

Contrôles : $C^4 > 0$[1].

1° La nature des gaz exige que $D^5 > 0$ et $C^5 > 0$; il en résulte que $D^3 > D^5$ en même temps que $C^3 > C^5$.

2° L'équation (4) nécessite que $D^3 - D^5 \geq 2(C^3 - C^5)$, mais la différence de ces deux termes doit être supérieure à $[- C^4]$ à cause de la relation (3).

3° Si la valeur de N est plus petite que 6, c'est un signe que l'on a commis une erreur.

Sixième opération : ABSORPTION PAR L'EAU DE BROME OU PAR L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT (25 % SO^3). — Le gaz A^6 (voir *4e opération*) est agité avec de l'eau de brome par exemple. Après absorption des vapeurs de brome on mesure la diminution de volume C^6 qui représente la somme globale des deux séries d'hydrocarbures proprement dits, $C^nH^{2n} + C^nH^{2n-2}$; ce qui reste de gaz est partagé en deux parties, $R^6 = A^7 + A^8$.

Septième opération : COMBUSTION TOTALE. — Le mélange A^7 est brûlé totalement. On mesure C^7 et D^7. Les différences $C^5 - C^7$ et $D^5 - D^7$ proviennent de la disparition des hydrocarbures $C^nH^{2n} + C^nH^{2n-2}$; dès lors nous en arrivons ainsi à une application de notre 3e loi, laquelle démontre que l'on peut séparer deux groupes d'hydrocarbures. Le tableau III (*loc. cit.*) donne :

$$(5) \qquad x = 2(C^5 - C^7) - (D^5 - D^7) - C^6 \qquad C^nH^{2n}$$

$$(6) \qquad y = 2C^6 - 2(C^5 - C^7) + (D^5 - D^7) \qquad C^nH^{2n-2}$$

Contrôles : $C^6 > 0$[2].

1° La nature des gaz exige que C^7 et D^7 soient plus grands que zéro et il faut par conséquent que l'on trouve simultanément $D^5 > D^7$ et $C^5 > C^7$.

1. Voir note (1) au bas de la page 237.
2. Voir note (1) au bas de la page 237.

Digitized by Google

2° L'équation (5) montre que :

$$(C^5 - C^7) - (D^5 - D^7) \geqq C^6$$

Remarques : 1° Les valeurs C^7, D^7 permettent également de trouver les volumes respectifs de CO et de $C^nH^{2n+2} + H^2$ dont le gaz A^7 est composé (outre l'azote). En effet, nous sommes en présence d'une application de notre 3e loi : séparer deux groupes connus, l'un d'eux étant représenté par un gaz connu. Soit :

$$\begin{aligned} v &= \text{volume de CO} \\ w &= \text{volume de } C^nH^{2n+2} + H^2 \\ N &= \text{volume de l'azote (valeur connue).} \end{aligned}$$

On aura :

$$(7) \qquad A^7 = v + w + N$$

$$(8) \qquad C^7 = \frac{1}{2}v + \frac{N+3}{2}w$$

$$(9) \qquad D^7 = v + Nw$$

d'où l'on tire :

$$(10) \qquad v = A^7 - N - \frac{2C^7 - D^7}{3} \qquad (1 - \frac{1}{b})CO$$

$$(11) \qquad w = \frac{2C^7 - D^7}{3} \qquad C^nH^{2n+2} + H^2.$$

2° Le résidu de la 7e opération traité par le pyrogallate de potassium pour enlever l'excès d'oxygène permet de trouver encore une fois la valeur de N laquelle doit correspondre à celle que l'on a trouvée précédemment.

3° Si l'on est certain que la série C^nH^{2n+2} n'est représentée que par un seul hydrocarbure proprement dit, le méthane, par exemple, les valeurs C^7, D^7 suffisent évidemment pour chercher la teneur respective de ces trois gaz. Les équations deviennent alors :

$$A^7 = v + w' + w'' + N$$

$$C^7 = \frac{1}{2}v + 2w' + \frac{3}{2}w''$$

$$D^7 = v + w'$$

d'où :

$$v = \frac{D^7 - 2C^7 + 3A^7}{3} - N \qquad (1 - \frac{1}{b})CO$$

$$w' = \frac{2C^7 - 3A^7 + 2D^7}{3} + N \qquad CH^4$$

$$w'' = A^7 - (D^7 + N) \qquad H^2$$

Mais si la série C^nH^{2n+2} est représentée par plusieurs hydrocarbures proprement dits ou par un hydrocarbure inconnu, il faudra nécessairement recourir à la combustion partielle décrite dans l'opération suivante. A ce propos la valeur de N trouvée par les équations (8) ou (9) sera d'un grand concours ; en effet, si N = 0, c'est un signe qu'il n'y a que de l'hydrogène dont le volume sera naturellement w, et dans ce cas l'analyse est achevée. Si $N \lesseqgtr 1$ il faut faire l'opération suivante à moins d'être certain de l'absence de l'hydrogène.

Huitième opération : COMBUSTION PARTIELLE. — Comme nous le savons, le restant R^6 est un mélange de $CO + H^2 + C^nH^{2n+2} + N$. Un volume A^8 de ce mélange additionné d'une quantité convenable d'oxygène est brûlé sur le palladium-asbeste : l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont brûlés à l'exclusion des hydrocarbures proprement dits C^nH^{2n+2}. On mesure C^8 et D^8, ce qui nous donnera directement les valeurs pour l'hydrogène et l'oxyde de carbone [le restant $(1 - \frac{1}{b})$ de ce gaz, s'il y a lieu ; voir *4e opération*]. En effet :

Digitized by Google

$$(12) \qquad x = D^8 \qquad\qquad (1 - \frac{1}{b})\,CO$$

$$(13) \qquad y = \frac{2}{3}(C^8 - \frac{D^8}{2}) \qquad\qquad H^2$$

la contraction due à la combustion de l'oxyde de carbone étant égale à $\frac{1}{2}D^8$. Le volume de C^nH^{2n+2} est :

$$(14) \qquad z = A^8 - [N + D^8 + \frac{2}{3}(C^8 - \frac{D^8}{2})] \qquad\qquad C^nH^{2n+2}$$

Contrôles : 1° La valeur de z doit correspondre à celle que l'on trouve en remarquant que les différences $C^7 - C^8$ et $D^7 - D^8$ proviennent de la présence des hydrocarbures proprement dits C^nH^{2n+2}, tandis qu'ils n'ont pas été entamés par le palladium-asbeste. On a donc (*R. G. C., loc. cit.;* Tableau II) :

$$z = \frac{2(C^7 - C^8) - (D^7 - D^8)}{3} \qquad\qquad C^nH^{2n+2}$$

et en appliquant les formules du tableau I (*loc. cit.*).

$$N = \frac{D^7 - D^8}{z} = \frac{3\,(D^7 - D^8)}{2\,(C^7 - C^8) - (D^7 - D^8)} \geqq 1$$

2° Se rapportant aux résultats trouvés à la 7e opération (V. *Remarques*) il faut que l'on ait $x = v$, et $y + z = w$.

Si $N = 1$, il faut que $x = v$, $y = w''$, $z = w'$.

3° Si $D^7 > D^8$ il faut $C^7 > C^8$, mais l'inverse n'est pas nécessairement vrai ; en outre, il faut $2(C^7 - C^8) > (D^7 - D^8)$.

4° $C^7 = C^8$ il faut $D^7 = D^8$; l'inverse n'est pas toujours nécessaire.

5° $N < 1$ signifie que l'on a mal opéré et probablement qu'une partie de l'hydrogène n'a pas été brûlée.

Remarque : Nous avons démontré (*R. G. C., loc. cit., Problème* II) qu'il n'y a d'autre moyen à notre disposition pour séparer l'oxyde de carbone, l'hydrogène et les hydrocarbures C^nH^{2n+2}, que la combustion partielle sur le palladium. Mais on peut avoir certains doutes sur l'exactitude des résultats obtenus par cette combustion partielle ; ou bien une partie de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène n'a pas été brûlée ou bien une partie des hydrocarbures proprement dits a été entamée.

Comme une combustion totale s'effectue plus aisément et a plus de chance d'être complète, nous pouvons supposer que la 7e opération a été bien faite, quitte à la vérifier par un nouvel essai : alors il faut $x = v$. [éq. (10) et (12)]

Si $x < v$, cela veut dire que la combustion partielle n'a pas été complète par rapport à l'oxyde de carbone. D'après notre hypothèse il faut donc remplacer x par sa vraie valeur v. Soit : $a = v - x$; si ce volume a de CO avait été brûlé, il aurait donné lieu à un volume a de CO^2 et à une contraction $\frac{1}{2}a$.

Soient D'^8 et C'^8 le volume d'anhydride carbonique et la contraction après combustion partielle ; on aura :

$$x = v = D'^8 + a \qquad\qquad CO$$

$$y = \frac{2}{3}[(C'^8 + \frac{1}{2}a) - \frac{1}{2}(D'^8 + a)] \qquad\qquad H^2$$

$$z = A^8 - \left\{N + (D'^8 + a) + \frac{2}{3}[(C'^8 + \frac{1}{2}a) - \frac{1}{2}(D'^8 + a)]\right\}$$

$$= A^8 - (x + y) - N \qquad\qquad C^nH^{2n+2}$$

Ceci implique naturellement le nécessité que tout l'hydrogène ait été brûlé, mais il est fort probable qu'il en sera ainsi puisque l'hydrogène brûle plus facilement que l'oxyde de carbone [1] si, bien entendu, la quantité d'oxygène a été suffisante, ce qui sera aisé de constater.

1. WINKLER, C. *Lehrbuch d. technischen Gasanalyse* **1901**, p. 164.

Digitized by Google

Si $x > v$, cela veut dire que des hydrocarbures proprement dits ont été brûlés. Dans ce cas la vraie valeur de CO est encore v. Ici nous pouvons certifier la combustion complète de l'hydrogène; la différence $a = x - v$ provient donc uniquement des hydrocarbures en question contenant plusieurs gaz *inconnus* appartenant à la *même* série; la 1re loi nous montre l'impossibilité de trouver le volume des hydrocarbures correspondant à cette valeur a. En d'autres termes, il ne nous est pas possible de trouver la contraction due à ces hydrocarbures inconnus et partant de là on ne peut établir la vraie valeur de l'hydrogène, laquelle dépend uniquement de la contraction.

Si cette valeur a est petite, nous pouvons faire une hypothèse qui ne donnera lieu qu'à des erreurs relativement petites; il suffit pour cela de supposer que par exemple le méthane seul ait été entamé, la combustion du volume a de méthane sera 2a et l'on aura pour les différentes valeurs:

$$x = v = D''^8 - a \qquad CO$$

$$y = \frac{2}{3}\left[(C''^8 - 2a) - \frac{1}{2}(D''^8 - a)\right] \qquad H^2$$

$$z = A^8 - (x + y) - N \qquad C^nH^{2n+2}$$

La marche systématique que nous venons d'exposer constitue avant tout une analyse *qualitative* d'un gaz *inconnu*; mais elle sera quantitative pour le mélange le plus compliqué, tel que celui décrit plus haut. Il en résulte que cette méthode au point de vue *quantitatif*, est susceptible de nombreuses variantes, ce dépendant de la composition du mélange gazeux. Prenons quelques exemples:

A. Supposons l'absence des hydrocarbures proprement dits du groupe C^nH^{2n-6}; il est évident qu'alors il est inutile de faire une absorption par HNO^3 et par le fait même la combustion totale qui suit cette absorption et qui en dépend. Les opérations sont donc:

1° Combustion complète.
2° Absorption par le pyrogallate de potassium (O^2, CO^2).
3° Combustion complète.
4° Absorption par H^2SO^4 fumant ou par l'eau de brome (C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}).
5° Combustion totale.
6° Combustion partielle (CO, H^2, C^nH^{2n+2}).

B. L'un des groupes C^nH^{2n} ou C^nH^{2n-2} manque; la marche à suivre devient:

1° Combustion complète.
2° Absorption par le pyrogallate (CO^2,O^2).
3° Combustion totale.
4° Absorption par H^2SO^4 fumant [C^nH^{2n-2} (ou C^nH^{2n}), C^nH^{2n-6}].
5° Combustion totale.
6° Combustion partielle (CO, H^2, C^nH^{2n+2}).

C. Il manque C^nH^{2n-2} ou C^nH^{2n} et C^nH^{2n-6}:

1° Combustion complète.
2° Absorption par H^2SO^4 fumant, suivie d'une absorption à la potasse caustique [C^nH^{2n-2} (ou C^nH^{2n}), CO^2].
3° Combustion totale. ($CO + O^2$ et $H^2 + C^nH^{2n+2}$).
4° Combustion partielle (donne CO et par différence O^2, en même temps que H^2, et par différence C^nH^{2n+2}).

Dans un prochain travail nous prouverons la valeur réelle de cette « MÉTHODE MIXTE » au point de vue purement pratique.

P.-S. — Quelques erreurs sont restées inaperçues dans le travail précédent : « ETUDE SUR L'ANALYSE DES GAZ COMBUSTIBLES », publié dans cette revue (T. IX, n° 22, 2 décembre 1906, p. 395.).

Page 398, tableau II : *au lieu de* C^nH^{2n-6} | $A = \frac{2C-D}{1}$ | ... *lisez* C^nH^{2n-6} | $A = \frac{2C-D}{-1}$ | ...

Page 400, 7e ligne : *au lieu de* $1 > n > 2$... *lisez* $1 < n < 2$.

Page 406, tableau III, 7e ligne : *au lieu de* C^nH^{2n+2} | x | $\frac{3A'-A}{4}$... *lisez* C^nH^{2n+2} | x | $\frac{3A'+A.}{4}$

Digitized by Google

MÉTHODES DE DOSAGE

basées sur la colorimétrie, le trouble des liqueurs et la volumétrie,

EMPLOYÉES POUR LES ÉTUDES DE TERRES [1]

Par OSWALD SCHREINER et GEORGE H. FAILYER

Traduit par HENRI FABRE
Licencié ès sciences,
Répétiteur de Chimie agricole à l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

Il faut employer les réactifs **1**, **6**, **7**, **8** et **9** de la méthode pour la détermination des phosphates (voir page 227), 4 millionièmes de silice équivalent à 10 millionièmes de la solution colorimétrique étalon (**9**).

Mode opératoire. — Détermination du chiffre A. — On dilue, si c'est nécessaire, un volume déterminé de la solution à analyser, dans environ 40 cc. d'eau exempte de silice. On ajoute 5 cc. d'acide nitrique (**6**) puis 4 cc. de la solution (**7**) de molybdate d'ammoniaque, et on complète à 50 cc. 20 minutes après, on fait la lecture colorimétrique, en comparant avec la solution étalon (**9**). On obtient le nombre de millionièmes de PO^4 de la solution envisagée.

Détermination du chiffre B. — On dilue une seconde prise de la solution à analyser dans environ 40 cc., puis on y ajoute 4 cc. de la solution (**7**) de molybdate d'ammoniaque. On laisse reposer une heure. Au bout de ce temps, on ajoute 5 cc. d'acide nitrique (**6**) et vingt minutes plus tard, on compare la coloration obtenue à celle donnée par l'étalon (**9**), comme précédemment. On exprime encore le résultat en millionièmes de (PO^4) de la solution originelle.

Calcul de la silice et des phosphates. — On fait aisément ce calcul à l'aide des termes A et B obtenus comme il a été dit,et en employant les formules précédentes.

Pour avoir la teneur en millionièmes de SiO^2 de la solution, on soustrait B de A et on multiplie la différence par 0,8.

Pour avoir les millionièmes de (PO^4), on soustrait A de 2B.

Exemple : Une prise de 25 cc. a été amenée à 40 cc., on y a ajouté de la solution molybdique et de l'acide nitrique, puis le volume a été complété à 50 cc. Au colorimètre, on a trouvé que 30 divisions de l'échelle de la solution étudiée correspondaient à 34,5 divisions de l'échelle de l'étalon. On en peut déduire que le titre de la solution colorimétrique est $\frac{34,5}{30} \times 10 = 11,5$, et le titre de la solution initiale est de $11,5 \times 2 = 23$. C'est là le résultat A.

Une seconde prise de 25 cc. a été étendue à 40 cc. et on y a ajouté de la solution de molybdate d'ammoniaque. Une heure après, on a ajouté de l'acide nitrique et on a complété le volume à 50 cc. Au colorimètre, on a trouvé que 40 divisions de l'échelle de la solution étudiée correspondaient à 26 divisions de l'échelle de l'étalon. D'où on tire le titre de la solution étudiée $\frac{26}{40} \times 10 = 6,5$. Le titre de la solution du début était : $6,5 \times 2 = 13$. C'est là le résultat B.

La teneur de la solution en millionièmes de SiO^2 est donc $0,8\ (23-13) = 8$, et en millionièmes de (PO^4) $13 \times 2 - 23 = 3$.

LINCOLN et BARKER [2] ont imaginé d'ajouter 0,5 milligramme de (PO^4) [5 cc.

Page 407, 12e ligne : *au lieu de* $A' = \frac{2C''-D''}{1} + \frac{2C'-D'}{0} \times \frac{0}{1} \ldots$
lisez $A' = \frac{2C'-D'}{1} + \frac{2C''-D''}{0} \times \frac{0}{1} \ldots \frac{2C''-D''}{1}$ étant égal à zéro (v. tableau II).

G. D. V. ; G. D. S.

1. Pour les premières parties de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907, 10,** 196 et 218.
2. *Journal of the american chemical society*, **1904, 26,** 275.

Digitized by Google

de la solution étalon de phosphate (**8**)] dans les cas où la proportion de phosphate est très petite comparativement à celle de silice. La méthode n'est pas autrement modifiée, et l'on n'a qu'à retrancher la quantité de phosphate que l'on a ajouté, soit 10 millionièmes du résultat donnant les millionièmes de (PO^4) de la solution.

SULFATES [1]

WINKLER [2] a modifié le procédé d'ANDREWS [3] pour la détermination des sulfates, et l'a transformé en même temps en une méthode colorimétrique destinée à l'appréciations des quantités très faibles. La méthode consiste dans le traitement de la solution à étudier, préalablement acidifiée, par du chromate de baryum. Il se forme du sulfate de baryum insoluble, et, avant neutralisation, une quantité de CrO^4 équivalent au SO^4 précipité reste en solution. Après filtrage on compare la couleur obtenue à celle d'une solution étalon de chromate. — Il faut faire une correction à cause de la solubilité du chromate de baryum. Cette dernière a été déterminée par WINKLER. Pour les conditions dans lesquelles on emploie cette méthode, elle serait de une partie de chromate de baryum pour 46.400 parties d'eau.

Voici le processus décrit par WINKLER, qui n'a pas employé de colorimètre. On peut aisément le modifier pour pouvoir s'en servir en colorimétrie.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Chromate de baryum.* — On le prépare pur en ajoutant une solution de chromate de potassium à une solution chaude de chlorure de baryum, jusqu'à ce que le liquide au-dessus du précipité de chromate de baryum ait une teinte jaune. Le précipité est alors lavé par décantation, puis sur filtre, en commençant avec de l'eau légèrement acidifiée par de l'acide acétique. Après dessiccation, on pulvérisé.

2) *Acide chlorhydrique.* — Concentré.

3) *Solution de soude.* — Réactif.

4) *Solution étalon de bichromate de potasse.* — On purifie du bichromate de potasse en le recristallisant par refroidissement d'une solution chaude. On agite fortement pendant la formation des cristaux. Le magma cristallin est égoutté puis séché à 100-110° C. On dissout 1 gr. 533 du sel pur dans de l'eau, et on dilue la solution à 1 litre. Cette solution se conserve intacte en flacons bouchés à l'émeri. Chaque centimètre cube de cet étalon correspond à 1 milligramme de SO^4.

Mode opératoire. — A 150 ou 200 cc. de la solution à analyser, introduits dans un ballon, on ajoute 5 à 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré (**2**), puis on saupoudre le liquide de 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de chromate de baryum pur (**1**). Le liquide est mis à chauffer sur une flamme nue, et amené rapidement à l'ébullition. Le liquide refroidi ensuite est additionné de la solution (**3**) de soude, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide bleuisse légèrement le papier de tournesol rouge. Il faut éviter un grand excès de soude. Le liquide est alors versé sur un double filtre, les premières portions, qui d'ordinaire sont troubles, sont rejetées, et on ne recueille que le filtrat clair.

On prélève 100 cc. de ce filtrat clair, et on les place dans le cylindre de comparaison ; 100 cc. d'eau additionnés de quelques gouttes de solution de soude sont placés d'autre part dans un cylindre analogue. La solution étalon de bichromate de potasse, placée dans une burette, est versée goutte à goutte dans le cylindre de comparaison jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus de différence de couleur entre les deux liquides. On dilue la solution à étudier dans un certain volume d'eau distillée de manière à avoir à considérer des volumes égaux de solutions. Cette dilution doit se faire avec soin, surtout quand on a employé beaucoup de solution de bichromate de potasse. En multipliant par 10, le nombre exigé de centimètres cubes de la solution de bichromate, on obtient le nombre de milligrammes par litre, ou millionièmes, de (SO^4). — Le chiffre obtenu doit être corrigé par suite de la solu-

1. Voir aussi plus loin la méthode *basée sur le trouble des liqueurs* pour le dosage des sulfates.
2. *Zeit. anal. Chem.*, **1901**, **40**, 465.
3. *American chemical journal* (Baltimore), **1890**, **11**, 567.

Digitized by Google

bilité du chromate de baryum, dans les conditions de l'expérience. On a trouvé que la correction était de 8,2 millionièmes de (SO^4). Il faut donc retrancher ce chiffre de 8,2 millionièmes des résultats obtenus.

SULFURES

On recommande d'ordinaire, dans les livres, la méthode de DUPASQUIER [1], pour la détermination de l'hydrogène sulfuré dans les eaux naturelles. Dans les eaux souterraines, la proportion de sulfures est souvent si minime, que l'on ne peut la déterminer à l'aide de cette méthode. Cependant, cette recherche présente parfois une importance considérable dans les études agronomiques, notamment dans les terrains marécageux, dans ceux qui résultent de la décomposition de pyrites de fer, et dans les eaux de drainage ayant baigné des régions « à alcalis » où il y a du gypse. Dans ces eaux l'hydrogène sulfuré provient souvent de la décomposition du gypse par des thio-bactéries, en particulier la *Beggiatoa alba*.

On a basé une méthode colorimétrique pour le dosage des sulfures, sur la couleur rouge qui se produit avec le nitroprussiate de soude en solution alcaline [2]. On compare la couleur qui se développe à celle que donne une solution d'hydrogène sulfuré étalon traitée de façon identique. D'après OHLMULLER on pourrait obtenir ainsi d'excellents résultats.

WINKLER [3] a exposé une méthode colorimétrique permettant de déterminer de très faibles doses d'hydrogène sulfuré dans les eaux naturelles, en comparant la couleur qui se produit dans de telles eaux quand on y ajoute une solution alcaline d'acétate de plomb contenant du sel Rochelle (destiné à éviter la séparation des carbonates de calcium et de magnésium) avec la couleur d'une solution alcaline étalon de trisulfure d'arsenic, ayant subi un traitement identique. D'après WINKLER, les thiosulfates qui se trouvent parfois dans les eaux naturelles n'influenceraient pas les résultats.

Voici le mode opératoire et les réactifs employés par WINKLER.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Solution alcaline d'acétate de plomb.* — Dissoudre 25 gr. de tartrate sodico-potassique cristallisé, 5 gr. d'hydroxyde de soude, et 1 gr. d'acétate de plomb dans de l'eau. Amener ensuite à 100 cc.

2) *Solution étalon de trisulfure d'arsenic.* — On prépare du trisulfure d'arsenic en ajoutant, à une solution de 1 gr. de trioxyde d'arsenic dans 100 cc. d'acide chlorhydrique dilué, de l'eau chargée depuis peu d'hydrogène sulfuré. On lave le précipité et on le sèche à 100° C.

On dissout 0 gr. 0366 de trisulfure d'arsenic pur et sec, dans quelques gouttes d'ammoniaque, puis on dilue jusqu'à 100 cc.

Il ne faut pas conserver longtemps cette solution car elle se modifie rapidement; on doit la préparer seulement au moment de l'employer. Chaque centimètre cube correspond à 0 cc. 1 d'hydrogène sulfuré pris à 0° et sous une pression de 760 mm., ou à 0 gr. 143 de S à l'état de sulfure.

Mode opératoire. — Verser 100 cc. de l'eau à analyser dans un tube colorimétrique contenant 5 cc. de solution alcaline (**1**) d'acétate de plomb. Verser 100 cc. d'eau distillée et 5 cc. de réactif dans un tube identique. Verser ensuite goutte à goutte la solution étalon de trisulfure d'arsenic (**2**) contenue dans une burette, jusqu'au moment où les deux liquides ont une même teinte. Le volume de solution étalon que l'on a employé donne le nombre de centimètres cubes d'hydrogène sulfuré par litre de solution, ou en le multipliant par 1,43 les millionièmes de soufre S.

MÉTHODES BASÉES SUR LE TROUBLE DES LIQUEURS

Pour déterminer les teneurs en sulfate et en chaux des liquides circulant dans les terres arables, on a comparé les troubles qui se produisent en ajoutant du chlo-

1. FRÉSENIUS, *Quant. chem. Anal.*, 6e édit., page 558.
2. OHLMÜLLER, *Guide pratique pour l'analyse de l'eau*, traduction française par GAUTIER page 50.
3. *Zeit. anal. Chem.*, **1901**, **40**, 772.

Digitized by Google

rure de baryum et de l'oxalate d'ammonium à des solutions à analyser, et à des solutions étalon.

Il convient dans ces déterminations, d'opérer sur des solutions assez diluées pour qu'il ne se produise qu'une opalescence sans précipitation de substance. Il faut encore que l'étalon et la solution inconnue n'aient que des titres peu différents, afin que leurs opalescences soient comparables. On est renseigné à ce sujet en faisant des essais préalables en tubes. Dans le cas où la solution à analyser donnerait un trouble beaucoup plus dense que celui de la solution étalon, il faudrait la diluer. La dilution doit se faire avant la précipitation et non après, car alors elle se ferait mal. Il est des cas où le trouble de la solution à analyser n'a pas la même teinte que celui de l'étalon et il est malaisé de faire une comparaison précise. Il est fort regrettable que le trouble lui-même, sa couleur et la dimension des particules, dépendent des conditions de la précipitation. Ce fait a été bien étudié par RICHARDS et WELLS [1] au sujet de la précipitation du chlorure d'argent. Les mêmes principes s'appliquent aux autres cas: la présence de sels étrangers modifie beaucoup le phénomène de la précipitation et la couleur de l'opalescence. Il est, par suite, très difficile de préparer un étalon qui se conduise exactement de la même façon que la solution à doser. Toutefois l'addition d'un excès d'électrolyte aux deux solutions leur permet de se précipiter avec une même rapidité, et par suite, rend les opalescences comparables. Nous tiendrons compte de cette précaution dans les méthodes qui vont être décrites.

On emploie des sels solides pour ne pas augmenter la dilution dans le cas où on n'a que peu de substance à doser. On ne pourrait employer ce procédé si les solutions étaient concentrées à cause de la gêne qu'amènerait le précipité. La quantité très faible de précipité qui se forme aux concentrations que l'on emploie n'apporte pas d'inconvénient.

Pour comparer les solutions, le colorimètre de la page 210 est celui qui donne les meilleurs résultats car les déplacements du réservoir maintiennent la solution étalon bien remuée. — On peut employer l'autre colorimètre, mais il faut alors avoir soin de secouer le liquide avant chaque détermination, lorsqu'on en fait plusieurs successivement. On opère comme avec les solutions colorimétriques, et on fait les lectures quand les deux images sont d'une même opalescence. Lorsqu'on en a l'habitude, on peut lire rapidement des résultats concordants. — RICHARDS et WELL [2] ont montré que l'on pouvait obtenir des résultats très précis en se basant sur le trouble des liqueurs, et en employant un instrument spécial appelé *néphélomètre*. Ces auteurs l'ont employé dans leur travail sur la solubilité du chlorure d'argent et sur la rectification des poids atomiques du sodium et du chlore.

Les méthodes basées sur le trouble des liqueurs, dont la description va suivre, sont des adaptations des méthodes photométriques, pour de faibles quantités de substances, car on ne les emploie généralement qu'avec des précipités plus abondants. — Le principe de ces méthodes photométriques est d'obtenir une longueur de colonne de liqueur trouble qui soit juste suffisante pour rendre invisible une petite flamme étalon [3].

DÉTAIL DES MÉTHODES BASÉES SUR LE TROUBLE DES LIQUEURS

CALCIUM [4]

On peut doser le calcium avec une précision satisfaisante en se basant sur le trouble produit par une addition d'oxalate d'ammonium. La méthode photométrique de HINDS [5] a été modifiée par M. W. S. FERRIS, du *Bureau des sols*, pour l'appliquer à de très petites quantités de substances dissoutes. HINDS a étudié avec soin les conditions de la précipitation, quand on opère avec de très faibles quan-

1. *Journal of the american chemical society*, **1905, 27**, 459.
2. *American chemical journal* (Baltimore), **1904, 31**, 235. et *Journal of the american chemical society* **1905, 27**, 459.
3. Voir HINDS, *Journal of the american chemical society*, **1896, 18**, 661 ; et aussi LEIGHTON, *Field Assay of Waters* (Service géologique des Etats-Unis, **1905**).
4. Voir aussi plus loin la méthode de dosage titrimétrique du calcium.
5. *Journal of the american chemical society*, **1896, 18**, 661 ; et **1900, 22**, 269.

Digitized by Google

tités de calcium, et que l'on veut assurer la précipitation complète de l'oxalate de calcium sans précipitation simultanée d'oxalate de magnésium. — RICHARDS, CAFFREY et BISBEE [1] ont montré en étudiant le même sujet au point de vue gravimétrique que le chlorure d'ammonium empêche la précipitation de l'oxalate de magnésie. Mais il agit aussi, quoique à un moindre degré, sur l'oxalate de calcium, et il faut mettre un grand excès d'oxalate d'ammonium pour obtenir la précipitation complète du calcium tout en laissant pourtant le magnésium en solution.

Par contre, il faut éviter un trop grand excès de ces sels. — Nous avons recherché quelle était la concentration la plus efficace en chlorure et oxalate d'ammonium pour obtenir de bons résultats quand on opère sur de petites quantités de calcium. Nous donnerons ces quantités dans le détail de la méthode qui va suivre.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Oxalate d'ammonium pulvérisé.* — Ce sel doit donner une solution limpide dans l'eau. Pour pouvoir mesurer l'oxalate en poudre, on fond l'extrémité d'un tube de verre que l'on coupe ensuite, de manière à obtenir un petit récipient contenant 0 gr. 2 de poudre.

2) *Chlorure d'ammonium pulvérisé.* — Ce sel doit donner une solution limpide dans l'eau. On fabrique encore une mesurette en verre, comme pour l'oxalate, mais contenant 0 gr. 4 de substance.

3) *Solution étalon de calcium.* — On dilue une solution concentrée et déjà analysée de chlorure de calcium, de manière à avoir une solution contenant seulement 0 milligr. 1 de calcium Ca par centimètre cube.

4) *Solution étalon pour le colorimètre.* — On dilue 50 cc. de la solution (**3**) étalon de calcium, jusqu'à 1 litre. On prélève alors 100 cc. de ce liquide que l'on place dans un flacon bouché à l'émeri, à côté des solutions à analyser, et on y ajoute au même moment les mêmes réactifs: 0 gr. 4 (2 mesures) d'oxalate d'ammoniaque (**1**) et 0 gr. 8 (2 mesures) de chlorure d'ammonium (**2**). — Chaque centimètre cube de la solution étalon du colorimètre contient 0 milligr. 005 de calcium Ca, ce qui correspond à 5 millionièmes.

Mode opératoire. — Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit 50 cc. de la solution à analyser (ou lorsqu'elle est riche, une quantité moindre que l'on dilue jusqu'à ce volume avant d'ajouter les réactifs) dans un flacon bouché à l'émeri. On y ajoute 0 gr. 4 (1 mesure) de chlorure d'ammonium que l'on fait dissoudre. A ce moment on y ajoute 0 gr. 2 (1 mesure) d'oxalate d'ammonium, et on agite jusqu'à ce que ce sel se soit dissous à son tour. On abandonne au moins une heure pour que la réaction s'effectue. — On prépare en même temps la solution étalon du colorimètre, et on compare enfin l'opalescence des deux liquides.

SULFATES [2]

On peut les déterminer avec une grande approximation en se basant sur le trouble qui se produit quand on ajoute du chlorure de baryum à leurs solutions. Nous allons décrire la modification du procédé HINDS [3] et JACKSON [4], par M. J. O. BELZ, de notre *Bureau*. Au lieu de se baser sur l'épaisseur de liquide trouble qui fait que l'on n'aperçoit plus une flamme déterminée, on compare l'opalescence de la liqueur à analyser à celle d'une liqueur étalon, au colorimètre.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Chlorure de baryum.* — Pulvérisé, ou en petits cristaux.

2) *Acide chlorhydrique.* — Concentré.

3) *Solution étalon de sulfate de potasse.* — Dissoudre 0 gr. 9071 de sulfate de potasse pur dans de l'eau, puis amener à 1 litre. Chaque centimètre cube de cette solution renferme 0 milligr. 5 de SO^4.

1. *Proceedings of the american Academy of Arts and science* (Boston), **1901**, **36**, 377.
2. Voir aussi la *méthode colorimétrique* pour ce dosage.
3. *Journal of the american chemical society*, **1896**, **18**, 661; et **1900**, **22**, 269.
4. *Journal of the american chemical society*, **1901**, **23**, 799; voir aussi LEIGHTON, *Essais de l'eau en plein champ*, (Service géologique des Etats-Unis **1905**).

Digitized by Google

4) *Solution étalon du colorimètre.* — Diluer 20 cc. de la solution étalon de sulfate, dans 1 litre. Prélever 100 cc. que l'on place dans un flacon à côté des solutions à analyser. Traiter identiquement et en même temps toutes ces liqueurs, comme il est dit dans le « Mode opératoire ». Chaque centimètre cube de la solution étalon contient 0 milligr. 01 de SO^4, ce qui fait 10 millionièmes.

Mode opératoire. — On mesure 50 cc. de la solution à analyser (moins si elle est riche en sulfates, mais on dilue la prise ainsi faite jusqu'à 50 cc. avant d'ajouter les réactifs) et on les place dans un flacon bien bouché à l'émeri. On y ajoute 1 à 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré (**2**) pour les acidifier, et enfin on y met 0 gr. 1 ou 0 gr. 2 de chlorure de baryum (**1**) solide. On secoue vigoureusement à plusieurs reprises pendant 30 ou 40 minutes. On a eu soin de préparer en même temps la solution (**4**) étalon du colorimètre, et on fait enfin la comparaison.

CHLORURES [1]

RICHARDS et WELLS [2] ont imaginé une méthode néphélométrique très précise pour doser des quantités minimes de chlorures ou d'argent. La méthode pour les chlorures consiste à ajouter un excès de nitrate d'argent à la solution à analyser et à une solution titrée servant d'étalon. On compare alors l'opalescence des deux liquides à l'aide du néphélomètre perfectionné décrit par RICHARDS et WELLS dans l'article que nous avons déjà cité. — D'après les auteurs, cette méthode serait aussi précise que les méthodes gravimétriques.

MÉTHODES TITRIMÉTRIQUES

On peut déterminer exactement le point de virage de solutions très étendues à l'aide de liqueurs titrées, en employant un second tube contenant soit de l'eau distillée, soit une solution à laquelle on a ajouté une égale quantité de l'indicateur servant au titrage. On peut percevoir ainsi la moindre variation de teinte.

Pour titrer les solutions de carbonates, bicarbonates et chlorures, on emploie des burettes de calibre très étroit divisées en 1/5 de centimètre cube. Pour qu'il soit plus commode de verser la liqueur titrée goutte à goutte, on a soin d'étirer le bout du robinet de verre de la burette, puis de couper l'extrémité, de manière à ce que le débit du liquide se fasse à raison de 50 gouttes par centimètre cube. Comme la capacité de la burette est forcément faible, il est nécessaire qu'elle soit reliée directement à une bouteille réservoir.

CALCIUM [3]

On peut doser le calcium par la méthode au savon, bien connue de CLARKE, modifiée par WINKLER [4]. Cette méthode donne de très bons résultats en général, mais elle est un peu faussée, comme l'a montré GRITTNER [5], quand il y a des proportions notables de magnésium. GOTTSCHALK et ROESSLER [6] ont aussi fait des observations intéressantes au sujet de l'action du savon sur les solutions de calcium et de magnésium.

Le coefficient de la solution d'oléate de potassium varie un peu suivant les diverses concentrations en calcium, et il convient de diluer la solution à analyser de manière à ce qu'elle ait à peu près le titre de la solution de calcium qui a servi à titrer la solution d'oléate de potassium, sans cela, il faut déterminer ce coefficient pour des titres variés de la solution étalon.

WALKER [7] a proposé des détails pour la méthode, lorsqu'il s'agit d'apprécier la « dureté » d'eaux contenant plus de 40 millionièmes de calcium.

1. Voir aussi la *méthode titrimétrique* pour ce dosage.
2. *American chemical journal*, **1904**, **31**, 235 ; et *Journal of the american chemical society*, **1905**, **27**, 459.
3. Voir aussi la méthode *par le trouble des liqueurs* décrite pour ce même corps.
4. *Zeit anal. Chem.*, **1901**, **40**, 82.
5. *Zeit. angew. Chem.*, **1902**, **16**, 847.
6. *Journal of the american chemical society*, **1904**, **26**, 851.
7. *Technology quarterly*, **1904**, **17**, 281.

Digitized by Google

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Solution étalon d'oléate de potassium.* — Dissoudre 15 cc. d'acide oléique pur dans 600 cc. d'alcool, puis y ajouter 4 gr. de potasse caustique dissous dans 400 cc. d'eau. Agiter de temps à autre pendant un jour, puis laisser déposer pendant 2 ou 3 jours jusqu'à clarification. Filtrer. Amener 250 cc. de cette solution concentrée au volume de 1 litre en employant un mélange de 6 volumes d'alcool pour 4 volumes d'eau. Chaque centimètre cube de ce liquide peut précipiter environ 0 milligr. 2 de calcium, mais il faut déterminer son titre exact en employant 50 cc. de la solution (**2**) étalon de calcium, et en opérant exactement comme nous l'indiquons dans le « processus analytique ».

2) *Solution étalon de calcium.* — On dilue une solution titrée de chlorure de calcium de manière que chaque centimètre cube contienne 0 milligr. 02 de calcium Ca.

On peut opérer également en dissolvant avec précautions 0 gr. 2498 de spath d'Islande pur, dans un peu d'acide chlorhydrique. On évapore pour enlever l'excès d'acide, puis on amène au volume de 500 cc. 100 cc. de cette solution sont amenés au volume de 1 litre, de manière à obtenir un étalon titrant 0 milligr. 02 de Ca par centimètre cube.

3) *Solution de tartrate alcalin.* — On dissout 6 gr. de potasse caustique avec 100 gr. de tartrate sodico-potassique dans 500 cc. d'eau.

On vérifie la pureté de ce réactif en en mélangeant 5 cc. à 0 cc. 1 de la solution d'oléate de potasse, puis en faisant un volume de 50 cc. Après 15 secondes d'agitation, il doit se produire une mousse persistant pendant 1 minute.

Mode opératoire. — On prélève un certain volume de la solution à essayer (ce volume dépend de la teneur de la solution en calcium), puis on l'amène à environ 50 cc. dans un flacon cylindrique fermant bien, en y ajoutant 3 cc. de la solution (**3**) de tartrate alcalin. On verse avec précaution la solution (**1**) d'oléate de potassium qui se trouve dans une burette à robinet de verre. On secoue fortement le flacon pendant 15 secondes après chaque addition du liquide de la burette. On note chaque fois le temps pendant lequel la mousse persiste. La réaction est terminée lorsque ce temps de persistance de la mousse atteint 2 minutes. Quelques essais préliminaires permettent de déterminer exactement ce moment. Les résultats sont précis quand il n'y a que peu de magnésium dans la solution. Ils le sont beaucoup moins dans le cas contraire. Des volumes de solution d'oléate et de solution initiale pris pour l'essai, on déduit la teneur en calcium cherchée. S'il était nécessaire d'employer plus de 10 cc. de la solution d'oléate de calcium, il serait bon de recommencer le dosage en prélevant une quantité moindre de la solution à étudier, mais en l'amenant pourtant toujours à 50 cc. — Il se produit parfois une « fausse » mousse au début du dosage. Il faut alors attendre qu'elle soit dissipée. La réaction s'achève alors sans difficultés.

MAGNÉSIUM [1]

On peut doser le magnésium en modifiant la méthode précédente de WINKLER, pour le calcium. Au lieu de tartrate alcalin, on emploie une solution alcaline de chlorure d'ammonium contenant 10 gr. de sel et 35 cc. d'ammoniaque concentrée, dans 500 cc. d'eau. Le titrage se fait comme précédemment, mais il est plus lent et moins précis que pour le calcium. En outre, le magnésium a une tendance à produire une « fausse » mousse au début de la réaction. On obtient ainsi une réaction simultanée du calcium et du magnésium sur l'oléate de potassium. Un dosage séparé avec la solution de tartrate alcalin permet de déterminer le calcium. La différence entre les deux chiffres donne la quantité d'oléate qui s'est combinée au magnésium. Il est possible de titrer, d'autre part, la solution d'oléate à l'aide d'une liqueur connue de magnésium (car le calcium et le magnésium ne réagissent pas avec l'oléate en proportions chimiquement équivalentes). On obtient ainsi un coefficient qui permet de connaître la proportion de magnésium de la solution. — Il

1. Voir aussi la *méthode titrimétrique* pour ce dosage.

Digitized by Google

faut noter que cette méthode est peu précise quand il n'y a que peu de magnésium proportionnellement au calcium.

CARBONATES ET BICARBONATES

La méthode qui permet de les déterminer a été décrite tout au long par CAMERON[1] au sujet de l'estimation de quantités notables de ces corps dans les terres « à alcalis ». On ne trouve que rarement des carbonates dans les eaux et les extraits de sols de régions humides ou semi-humides. En revanche, on y trouve presque toujours des bicarbonates, mais en quantités relativement faibles. Il faut pour les doser employer des solutions étalons diluées, et tenir compte de certaines précautions dans le titrage. Une prise de la solution sert à déterminer à la fois les carbonates et les bicarbonates, en se basant sur le virage différent de la phénolphtaléine et du méthylorange pendant la neutralisation d'une solution contenant ces deux corps dissous. On se sert d'une solution de sulfate acide de potassium en employant de la phtaléine comme indicateur. On peut écrire la réaction :

$$Na^2CO^3 + KHSO^4 = KNaSO^4 + NaHCO^3$$

La liqueur devient alcaline quand tout le carbonate qu'elle contenait se trouve converti en bicarbonate.

La seconde partie du dosage consiste à titrer le bicarbonate total de la solution en se servant de méthylorange comme indicateur. On obtient ainsi la somme du bicarbonate préexistant et du bicarbonate qui s'est formé pendant la première partie du dosage.

On peut écrire la réaction:

$$NaHCO^3 + KHSO^4 = KNaSO^4 + H^2CO^3$$

La solution devient neutre au méthylorange, quand tout le bicarbonate qu'elle contenait a été décomposé.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Solution étalon de sulfate acide de potassium.* — Dissoudre 5 gr. 58 de sulfate acide de potassium pur dans de l'eau, et diluer jusqu'au volume de 1 litre. Diluer ensuite 100 cc. de cette solution qui est trop concentrée dans 1 litre. Chaque cinquième de centimètre cube de cette solution diluée (mesuré par une division de la burette) équivaut à 0 milligr. 005 de H^2CO^3 à l'état de bicarbonate, quand on emploie le méthylorange comme indicateur, et 0 milligr. 00492 de H^2CO^3 à l'état de carbonate neutre, quand on emploie la phtaléine.

2) *Indicateur de phénolphtaléine.* — On le prépare en dissolvant 1 gramme de phénolphtaléine dans 100 cc. d'alcool à 50 %. Comme la phénolphtaléine est elle-même légèrement acide, on neutralise cette solution en y ajoutant avec précautions quelques gouttes d'alcali centinormal jusqu'à apparition d'une très légère teinte rouge. On y ajoute alors une goutte d'acide centinormal.

3) *Indicateur de méthylorange.* — On le prépare en dissolvant 1 gramme de méthylorange (indicateur) dans 1 litre d'eau.

Mode opératoire. — A. — *Dosage des carbonates.* — On verse 25 cc. de la solution à étudier dans un tube court de NESSLER. On place 25 cc. d'eau distillée dans un autre tube identique. On ajoute alors aux deux une goutte de l'indicateur de phénolphtaléine (**2**). Si la solution à analyser se colore en rose, c'est qu'elle contient des carbonates que l'on titrera en ajoutant de la solution (**1**) étalon de sulfate acide de potassium, jusqu'à disparition de toute coloration. On lit le nombre de centimètres cubes versés à l'aide de la graduation en 1/5 de centimètres cubes de la burette.

B. — *Dosage des bicarbonates.* — On ajoute une goutte de l'indicateur de méthylorange (**3**) à chacun des tubes et on verse la solution étalon, jusqu'à ce que le liquide devienne rose. Pour déterminer exactement ce moment, on compare soigneusement le tube auquel on ajoute la solution titrée, au tube à eau pure, en se

1. *Bulletin* n° 18 page 77. Bureau des sols du département de l'agriculture des Etats-Unis, 1901; *American chemical journal* 1900, 23, 471,.

Digitized by Google

plaçant au-dessus d'une surface blanche, ou en les comparant dans la chambre d'un colorimètre. Il faut quelque habitude pour saisir exactement le moment du virage. — L'opérateur doit être capable de différencier très exactement les teintes et, s'il ne peut, lorsqu'il en a quelque habitude, réussir à faire avec certitude des lectures en double, à moins de deux divisions de la burette (un vingt-cinquième de centimètre cube), cela démontre que son œil n'est pas assez sensible à la variation de teinte envisagée pour qu'il puisse utiliser cette méthode. — Pour s'assurer que le point final de la réaction est bien atteint, l'opérateur devra lire l'indication de sa burette, puis verser deux ou trois gouttes de plus de sa solution acide. Il se produit une teinte rouge nette très visible quand on la compare à celle jaune du témoin.

c. — *Calcul des carbonates et des bicarbonates.* — En retranchant les proportions trouvées de bicarbonates (B) et de carbonates (A), on a les bicarbonates qui préexistaient au début.

On calcule aisément les quantités de carbonates et de bicarbonates en se basant sur le titre de la solution étalon et sur le volume que l'on en a employé dans l'essai.

CHLORURES [1]

On les détermine par la méthode ordinaire à l'aide d'une solution étalon de nitrate d'argent et de chromate de potasse servant d'indicateur. A cause des quantités minimes que l'on trouve dans l'étude des terres des régions humides ou semi-humides, il faut utiliser des solutions étalon très diluées, et il est bon de prendre des précautions spéciales pour déterminer le terme de la réaction.

RÉACTIFS NÉCESSAIRES

1) *Solution étalon de nitrate d'argent.* — Dissoudre 2 gr. 3974 de nitrate d'argent pur dans de l'eau, et amener au volume de 1 litre. Chaque cinquième de centimètre cube de cette solution (une division de la burette) correspond à 0 millig. 01 de chlore.

2) *Solution de chromate de potassium.* — Il faut se servir d'une solution saturée de chromate purifié avec soin.

Mode opératoire. — Verser 25 cc. de la solution à analyser dans une capsule de porcelaine, ou mieux dans une casserole de dimensions convenables. Placer 25 cc. d'eau dans un récipient identique. Il faut, en particulier, que les teintes en soient identiques.

On ajoute alors à chacun des récipients une ou deux gouttes de l'indicateur (**2**) de chromate de potassium. Puis on titre la liqueur à doser en ajoutant goutte à goutte la solution (**1**) étalon de nitrate d'argent, puis en remuant avec un agitateur jusqu'à perception d'une légère couleur rouge. Cette teinte légère n'est pas permanente quand on emploie des solutions diluées. Lorsqu'on en a un peu l'habitude, on détermine exactement le point de virage par comparaison avec le témoin. Il est bon encore d'ajouter une ou deux gouttes supplémentaires de la solution de nitrate d'argent après avoir lu l'indication de la burette, et pour être assuré que le terme de la réaction était bien atteint. On obtient ainsi une teinte rouge nette quand on la compare avec la teinte jaune du témoin. La lecture est faite en divisions de l'échelle de la burette.

Si l'on ne doit doser que de très faibles quantités de chlore, on peut évaporer un assez grand volume de solution jusqu'à 25 cc. sur lesquels on opère le titrage.

Si, au contraire, la solution contient assez de chlore pour produire un trouble net pendant le titrage, il est bon d'en employer une certaine quantité pour servir de témoin, à la place d'eau distillée. On y ajoute alors une quantité suffisante de solution de nitrate d'argent pour atteindre presque le moment de la précipitation. La comparaison des deux solutions est alors beaucoup plus commode et plus précise. Il faut employer la liqueur elle-même comme témoin (à la place d'eau distillée) lorsqu'elle n'est pas tout à fait incolore.

La liqueur que l'on titre doit être neutre. Lorsqu'elle est acide, il faut avant

1. Voir aussi la méthode *par le trouble des liqueurs* pour ce dosage.

Digitized by Google

tout la neutraliser, mais elle ne doit jamais être alcaline à la phtaléine. On peut employer pour cet essai la liqueur qui a servi déjà au titrage des carbonates et des bicarbonates. Pourtant la couleur du méthylorange pouvant fausser le point de virage, il vaut mieux, toutes les fois que la chose est possible, opérer le dosage des chlorures sur un nouveau prélèvement de liquide.

BIBLIOGRAPHIE

Cours d'exploitation des mines, par Alfred HABETS, professeur à la Faculté technique de l'Université de Liège. 2e édition. Tome I. Gr. in-8°, 634 pages. Paris, lib. H. LE SOUDIER (1906).

L'exploitation des mines a suivi la marche du progrès et a profité largement des découvertes dans le domaine de l'hygiène, de la chimie des explosifs et de la mécanique.

Malgré tous ces perfectionnements, toutes les précautions prises, il y a toujours la question de l'imprévu, de la fatalité qui semblent défier les calculs de la science.

Tous les ans on a à déplorer des catastrophes dans les mines par suite d'éboulements ou d'explosions.

Le premier volume de l'ouvrage que nous présentons aux lecteurs traite uniquement de la partie technique de l'exploitation des mines.

On y trouvera de nombreux rappels des vestiges les plus anciens de l'art des mines et notamment de l'ancienne exploitation liégeoise, dont l'auteur a conservé scrupuleusement les dénominations restées dans le langage courant des mineurs.

L'auteur a cherché, d'autre part, à multiplier les croquis, sans recourir aux planches d'ensemble qui doivent être réservées à des ouvrages présentant un but différent.

Les quelques indications bibliographiques placées au bas des pages n'ont d'autre but que d'indiquer à quelle source le lecteur pourra puiser des renseignements plus circonstanciés ou plus complets.

Le plus grand nombre de ces notes se rapportent à la « Revue universelle des Mines », qui, rédigée en grande partie par les professeurs et les ingénieurs de l'Ecole de Liège, forme le répertoire qui alimente le plus naturellement son enseignement technique et plus spécialement celui de l'art des mines.

Le 1er volume se divise en deux parties dont l'une a trait aux excavations souterraines et aux travaux d'art et l'autre au transport et à l'extraction.

Les principales matières traitées dans la première partie sont les explosifs, le percement des trous de mines, soit à l'aide de perforatrices à bras, soit à l'aide de perforatrices mécaniques, les machines excavatrices, le soutènement des galeries, le percement des tunnels, les puits avec leurs soutènements et les différents modes de cuvelage, le creusement des puits dans les terrains aquifères.

Les moyens de transports avec matériel fixe ou mobile forment la seconde partie de ce volume.

Cette seconde édition diffère de la première par quelques additions dues aux progrès de l'exploitation des mines réalisés dans les quatre dernières années. L'auteur y a introduit les résultats des beaux travaux de MM. WATTEY et TASSART, sur les explosifs.

Dans les creusements de puits, on y trouvera signalé l'usage de plus en plus fréquent des muraillements par courtes reprises sans soutènements provisoires, des tronçons suspendus et des creusements avec bétonnage simultané.

Enfin, dans le domaine de l'extraction, les études récemment faites sur les propriétés mécaniques des câbles et sur les économies de vapeur réalisables dans les machines ont modifié profondément les conditions de sécurité et d'économie de l'extraction. D'autre part, l'extension prise par les machines d'extraction électriques, tend à une rénovation complète de cet intéressant chapitre de l'exploitation des mines.

Dr GILLOT.

Juris-classeur des accidents du travail, ou commentaire complet de la loi du 9 avril 1898, sous forme de code annoté perpétuellement au courant des nouveaux textes et des décisions nouvelles de la jurisprudence publié sous la direction de E. RICARD, conseiller honoraire à la Cour d'Appel de Paris et J. LABIC, ancien avoué. In-4°. Prix : 25 francs. Toulouse, lib. P. SOUBIRO, (S. M.).

Les « Juris-classeurs » sont d'une consultation extrêmement facile et rapide. Mais, pour en saisir toute l'importance,

Digitized by Google

nous allons essayer de faire comprendre la méthode qui a présidé à leur confection, en faisant appel aux explications des auteurs eux-mêmes.

Les « Juris-classeurs » se composent essentiellement de feuillets mobiles ou fiches solidement maintenus dans une reliure spéciale dite « électrique ».

Ces fiches sont de deux sortes : celles qui sont destinées à constituer la partie essentielle, le fond de l'ouvrage, portent le nom de « fiches de fond » et sont de couleur blanche.

Celles qui sont destinées à prendre place dans un classeur spécial, appelé « Recueil mobile général », portent le nom de « fiches courantes » et sont de couleur jaune.

Les fiches de fond comprennent cinq divisions invariables : 1° le texte de l'article ; 2° concordances donnant l'énumération des articles des différents codes qui se rapportent directement ou indirectement au texte reproduit dans la fiche. Chacun des numéros de ces articles est suivi de l'indication très nette de son libellé ; 3° les « références aux répertoires », qui renvoient pour chaque article aux quatre grands répertoires : DALLOZ, CARPENTIER, PANDECTES et LABORI, avec l'indication de l'endroit où la question est traitée avec tous ses développements ; 4° les « principes » qui constituent le commentaire précis et détaillé de l'article du code ou de la disposition législative qui fait l'objet de la fiche de fond ; 5° les « applications », dénomination sous laquelle on a groupé les décisions de jurisprudence qui intéressent l'article objet de la fiche de fond.

Les fiches courantes reproduisent des extraits de décision ou des décisions données in-extenso, signées de noms de magistrats, de professeurs, avocats, etc.

Elles sont minutieusement référées aux fiches de fond, au fur et à mesure des renouvellements, et sont destinées à constituer la table et le répertoire de jurisprudence des « Juris-classeurs ».

Enfin, et c'est là ce qui constitue l'intérêt capital des « Juris-classeurs », un service de mise à jour qui a pour objet l'envoi des fiches de fond et des fiches courantes, est fait trimestriellement aux abonnés.

Ainsi, une disposition législative vient-elle à modifier un texte, un arrêt vient-il changer la jurisprudence sur un point spécial, les abonnés reçoivent une fiche de fond nouvelle, modifiée en conséquence, qui se substitue à la fiche primitive désormais incomplète ou inexacte.

Les fiches courantes peuvent être placées provisoirement sous les fiches de fond dont elles dépendent, pour ne les placer qu'en fin d'année seulement au Recueil mobile, ou bien, pour se dispenser de cette intercalation, on peut les placer dès leur réception dans la reliure spéciale du Recueil mobile. Cette façon de procéder permet la mise au courant la plus complète, avec le minimum d'efforts et d'ennuis pour le lecteur. Les « Juris-classeurs », sans recourir aux suppléments qui compliquent les recherches, sont donc en voie constante de réédition et toujours au courant de l'actualité.

Le « Juris-classeur » des accidents du travail est donc indispensable non seulement aux avocats, mais encore et surtout aux chefs d'industrie, aux entrepreneurs de constructions, etc.

Dr. A. GILLOT.

Le Caoutchouc, « la gutta-percha, le celluloïd, les résines et les vernis » ; par H. PÉCHEUX, professeur de physique et de chimie à l'Ecole d'arts et métiers d'Aix. In-16, 96 p. Paris, lib. J.-B. BAILLIÈRE et fils (1907).

Ce petit volume écrit pour les élèves des écoles de technologie n'a pas la prétention d'être un ouvrage complet sur cette matière, dont le cadre exigerait plusieurs volumes pour être traitée à fond ; c'est plutôt un ouvrage de vulgarisation qui s'adresse au public scientifique qui se contente de notions générales et élémentaires et n'exige pas une précision et une exactitude rigoureuse des indications.

Au moment où l'industrie du caoutchouc est poussée avec acharnement et est à la veillle de manquer de matière première, par suite du développement énorme de l'automobilisme, ce livre vient à point pour satisfaire la curiosité de ceux qui se livrent à ce nouveau moyen de locomotion. Ils y trouveront des renseignements utiles et intéressants sur la provenance, la fabrication et l'emploi du caoutchouc ; l'extraction et l'industrie de la gutta-percha ; la fabrication et les succédanés du celluloïd ; sur les résines et en particulier sur l'essence de térébenthine, les mastics résineux et les vernis.

Dr GILLOT.

Avogadro and Dalton. The standing in chemistry of their hypotheses. Andrew N. MELDRUM. With a preface by Francis R. JAPP. In-8°, 113 pages. Edimbourg, lib. J. THIN (1906).

Pour étudier cette importante question, l'auteur fait l'histoire des différentes hypothèses qui ont été émises depuis l'hypothèse d'AVOGADRO, fondement de la théorie atomique jusqu'aux systèmes de LAURENT et GERHARDT et de CANNIZARO, et les compare entr'elles et avec les grandes lois physico-chimiques.

Dr GILLOT.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

ETUDE
sur les nouvelles méthodes d'analyse du beurre
et les règlements d'expertises

PAR M. FERDINAND JEAN.

La falsification des beurres par addition de matières grasses diverses est, depuis quelques années, pratiquée d'une façon réellement scientifique et si habile, que les experts chimistes sont, dans un grand nombre de cas, dans l'impossibilité de tirer des conclusions fermes des résultats fournis par les méthodes officielles ou autres et doivent marquer leur impuissance en déclarant marchands ou anormaux, des beurres plus que suspects de falsification.

Le beurre de coco alimentaire employé seul ou en mélange avec d'autres graisses convenablement choisies, a singulièrement facilité le jeu des falsificateurs et rendu les expertises de beurres si aléatoires que le Parlement a été saisi d'un projet de dénaturation de la margarine et de ses succédanés, pour parer à l'impuissance de la science analytique.

Si la fraude par addition de coco ou de margarine est relativement assez facile à déceler, parce que, pour qu'elle soit rémunératrice, il faut que l'addition de graisse étrangère soit assez élevée, il n'en est plus de même lorsque le fraudeur a eu recours à des mélanges de plusieurs corps gras végétaux et animaux convenablement choisis et dosés pour qu'ils fournissent des indices chimiques et physiques se rapprochant de ceux du beurre et que chaque graisse considérée individuellement, ne se trouve plus dans le beurre qu'en proportion inférieure à la limite de sensibilité des méthodes d'analyses; l'on comprend que dans ces conditions l'analyste puisse se trouver en défaut.

Les falsificateurs des beurres ont imité ce qui se fait pour la falsification de l'huile d'olive pour laquelle on emploie 8 à 10 % d'un mélange à parties égales d'huiles de coton, d'arachides, d'œillette et de sésame, de sorte que chaque sorte d'huile ne figure dans l'huile fraudée qu'à la dose de deux pour cent, c'est-à-dire à la limite de sensibilité des réactifs spéciaux.

Pour la fraude des beurres, on vend des mélanges préparés *ad hoc* et le fraudeur, renseigné sur la teneur en acides volatils des beurres sur lesquels il doit opérer sait à l'avance la quantité mathématique du mélange qu'il peut ajouter sans s'exposer à des poursuites. C'est ainsi que les beurres à indice REICHERT élevé sont payés avec prime par les fraudeurs, parce qu'ils supportent une addition plus élevée de mélange de graisses.

Comme dans le courant de 1906-1907, il a été publié plusieurs méthodes nouvelles pour l'analyse des beurres, il nous a paru qu'il serait intéressant de les étudier concurremment, en les appliquant à l'examen de beurres purs et des mêmes beurres additionnés de 10 % d'un mélange de graisses animales et végétales, afin de savoir si les chimistes-experts sont maintenant suffisamment armés contre les progrès de la science des falsificateurs.

Le mélange auquel nous avons eu recours pour additionner les beurres sur lesquels nous avons opéré est un de ceux signalés par M. le Dr HOTTON, comme étant des plus employés pour la fraude. Ce mélange H est constitué de :

Beurre de coco alimentaire	34
Oléo-margarine	30
Neutral lard	31
Huile végétale	5

En expérimentant sur des beurres additionnés de seulement 10 % de ce mélange, nous nous sommes placé, intentionnellement, dans des conditions très difficiles pour l'analyste et très peu favorables aux méthodes qu'il s'agissait d'expéri-

Digitized by Google

menter, ces méthodes ayant surtout été créées en vue de la recherche du coco seul ou en mélange avec de la margarine.

Nous nous bornerons à rappeler et à résumer les méthodes que nous avons employées pour cette étude, sans insister sur les détails techniques, que les intéressés pourront trouver dans les notes originales de leurs auteurs.

Méthode des indices argentiques

La méthode des indices argentiques, préconisée par MM. Wysman et Reijst, pour la recherche du coco dans les beurres, repose sur cette observation que: dans les beurres purs les acides volatils solubles précipitables par l'azotate d'argent, en solution neutre, provenant de la saponification de 5 gr. de beurre, sont entraînés dans les premiers 110 cc. de distillatum recueillis conformément à la méthode Reichert-Meissel, tandis qu'avec les beurres additionnés de coco, cette graisse étant riche en acide caproïque et caprylique, ces acides ne sont entraînés que partiellement dans les 110 de distillatum. Si donc, après avoir déterminé l'indice Reichert et l'indice argentique du 1er distillat, on fait une seconde détermination du Reichert, sur une nouvelle prise d'essai de 5 gr. de beurre, et qu'on recueille 300 cc. de distillat et qu'on en détermine l'indice argentique, ce second indice sera toujours égal ou inférieur au 1er indice argentique pour les beurres purs [1], tandis qu'avec les beurres cocotés le second indice sera toujours supérieur au premier [2].

L'intérêt de cette méthode réside en ce qu'elle ne fait intervenir que la valeur absolue de l'indice argentique, sans qu'il y ait à tenir compte des variations de composition des beurres purs et des beurres dits anormaux. Les résultats cités par les auteurs de la méthode sont très concluants en ce qui concerne les beurres additionnés de 5 à 10 % de beurre de coco ; mais ils peuvent être en défaut lorsqu'il s'agit de beurres fraudés par un mélange de matières grasses, par exemple, avec 10 % du mélange H, comme le prouvent les deux expériences suivantes:

A. Beurre pur d'Isigny, additionné de 10 % du mélange H.

1er indice argentique	6,18
2e —	5,80

B. Même beurre pur d'Isigny, additionné de 10 % d'un mélange K, constitué de Coco, Karité, oléo, neutral lard, à parties égales.

1er indice argentique	6,16
2e —	5,52

La méthode des indices argentiques appliquée à ces mélanges à 10 % de graisses étrangères représentant 3,4 % de coco, n'a donc pas décelé la présence de beurre de coco.

Nous nous croyons donc autorisé à conclure que si la méthode des indices argentiques peut confirmer la présence de coco, un résultat négatif n'est pas de nature à infirmer les résultats fournis par d'autres méthodes, lorsqu'il s'agit d'un beurre falsifié par addition d'un mélange de diverses matières grasses, comme le mélange H et qu'il y a dans le beurre moins de 5 % de coco.

Méthode Muntz et Coudon [3]

La méthode de MM. Muntz et Coudon, imaginée pour la recherche du beurre de coco, consiste à déterminer dans des conditions spéciales de distillation la teneur du beurre en acides volatils solubles dans l'eau et en acides volatils insolubles, acides exprimés en acide butyrique pour cent du beurre et à calculer le rapport :

$$\frac{A.V.I}{A.V.S} \times 100.$$

1. *Revue scientifique d'hygiène alimentaire* (Bulletin n° 5).
2. Au Congrès de laiterie (mars 1907) M. Wysman nous a dit avoir rencontré, depuis la publication de son travail sur les indices argentiques, quelques beurres purs faisant exception à cette règle.
3. *Bulletin du Ministère de l'agriculture.*

Digitized by Google

D'après l'analyse de 107 échantillons de beurres purs authentiques, effectués par les auteurs, les beurres purs donnent :

	A. sol.	A. insol.	Rapport
Minimum	4,79	0,50	9,1
Maximum	6,01	0,87	15,6
Moyenne	5,4	0,256	12,04

Le beurre de coco essayé par cette méthode donne un rapport de 250 à 280.

Une addition de beurre de coco à du beurre de vache aura donc pour effet d'augmenter la teneur en acides insolubles, de diminuer les acides solubles et par suite d'élever le Rap. $\frac{A.V.I}{A.V.S}$ au-delà de 15,6.

Nous avons appliqué la méthode de MM. MUNTZ et COUDON à l'examen des mêmes beurres mélangés, analogues à ceux utilisés pour l'essai par l'indice argentique rapporté plus haut et nous avons obtenu :

A. Beurre pur Isigny + 10 % mélange H.

A.V.S. — 4,72
A.V.I. — 2,29
Rapport : 48.

B. Même beurre pur + 10 % mélange K.

A.V.S. — 4,69
A.V.I. — 1,45
Rapport : 30.

On voit que la méthode MUNTZ et COUDON a, dans ce cas, indiqué nettement la falsification, alors que les indices argentiques étaient en défaut.

Nous ne pensons pas, toutefois, que ces essais prouvent que la méthode de MM. MUNTZ et COUDON permette de déceler en toute assurance moins de 5 % de beurre de coco, et que la falsification par le coco seul indiquée par un rapport plus grand que 15,9 puisse être mise en évidence par cette méthode. Nous avons reconnu, en effet, que le saindoux pur et le beurre de Karité essayés à la méthode MUNTZ et COUDON donnent des rapport très élevés. Cela explique que cette méthode ait décelé la falsification dans le mélange AH et AK, le neutral lard, le coco et le Karité s'étant additionnés pour augmenter le chiffre d'acides insolubles et augmenter le rapport. Un beurre additionné de neutral lard seul ou de Karité, pourra donc être considéré, à la lumière du procédé MUNTZ et COUDON, comme beurre cocoté.

En appliquant la méthode de MM. MUNTZ et COUDON, au saindoux pur, nous avons été amené à reconnaître que, bien qu'en opérant dans des conditions aussi identiques que possible, les résultats variaient notablement d'un essai à l'autre et que le rapport restait toujours très supérieur à celui du coco. D'autre part, le Ministère de l'agriculture aurait fait analyser des échantillons de beurres cocotés à différentes doses et les résultats auraient démontré que la méthode ne donne pas des résultats concordants et qu'elle ne peut fournir des résultats quantitatifs. Nous rapportons ci-dessous les expériences que nous avons faites sur le saindoux pur.

Saindoux préparé au laboratoire, parties égales panne et toilette :

Oléoréfractomètre — 12,5 (normal)
A.V.S. — 0,0704
A.V.I. — 0,677
Rapport : 962.

Le même saindoux essayé après 3 mois de conservation à l'abri de la lumière a donné :

Oléoréfractomètre — 8°

		Premier essai	Deuxième essai
A.V.S.	—	0,440	0,431
A.V.I.	—	0,1496	0,396
		Rapport : 34.	Rapport : 91,8.

Digitized by Google

Même type refait, 1/2 panne, 1/2 graisse de la toilette :

Oléoréfractomètre	—	12,5
A.V.S.	—	0,1616
A.V.I.	—	0,1584

Rapport : 257.

Saindoux du commerce (expertisé) :

Oléoréfractomètre	—	10	
Indice coco	—	64	63,8.

		Premier essai	Deuxième essai
A.V.S.	—	0,246	0,088
A.V.I.	—	1,214	0,607
		Rapport : 493.	Rapport : 689.

Le beurre de Karité nous a donné par la méthode MUNTZ et COUDON :

A.V.S.	—	4,665
A.V.I.	—	0,94

Rapport : 20.

INDICE MOUGNAUD.

L'indice MOUGNAUD représente, pour 5 gr. de beurre, les acides volatils insolubles dans l'eau, exprimés en cc. d'alcali décime.

On détermine cet indice après avoir fait le REICHERT, sur 5 gr. de beurre, en dissolvant dans l'alcool les acides restés dans le condensateur que l'on titre avec l'alcali $\frac{N}{10}$.

D'après M. MOUGNAUD, avec les beurres purs, l'indice peut varier de 1,5 à 2,5; avec les beurres cocotés l'indice est beaucoup plus élevé.

La détermination de cet indice faite sur des beurres purs additionnés de mélange H, a indiqué nettement la falsification dans le même sens que la méthode MUNTZ et COUDON.

La détermination de cet indice ne nécessitant ni opération, ni appareils spéciaux devrait pouvoir remplacer avantageusement la méthode MUNTZ et COUDON, car elle permet d'obtenir les mêmes renseignements d'une manière plus simple et plus rapide. On peut en outre, d'après M. HALPHEN, en tirer le rapport : $\frac{\text{indice MOUGNAUD}}{\text{REICHERT}} \times 100$, qui présente un certain intérêt, puisque pour les beurres purs ce rapport ne doit pas être supérieur à 7.

MÉTHODE BELLIER.

Cette méthode est basée sur les considérations suivantes: si l'on ajoute à une solution neutre de savon de potasse la quantité théorique de sulfate de cuivre pour précipiter la totalité des acides insolubles et volatils du beurre de vache et qu'on sépare le savon métallique par le filtre, le filtrat ne renferme ni excès de sel métallique, ni sels alcalins d'acides gras précipitables par le sulfate de cuivre, par conséquent le filtrat ne trouble plus par addition de sulfate de cuivre.

Avec les savons de saindoux ou de margarine il en est de même puisqu'ils exigent la même quantité de base que le beurre et qu'ils ne renferment que des traces d'acides volatils solubles.

Si, au contraire, on ajoute à du savon de potasse neutre de graisse de coco, la quantité de sel métallique théorique calculée pour précipiter le même poids de beurre de vache, cette quantité sera insuffisante pour précipiter la totalité des acides insolubles et le filtrat donnera un précipité sous l'addition d'une nouvelle quantité de sel de cuivre.

Comme liqueur d'épreuve, M. BELLIER a recours à une solution de sulfate de cuivre additionnée de sulfate de soude, telle que 20 cc. de cette solution précipi-

Digitized by Google

tent tous les acides gras insolubles contenus dans la saponification exactement neutralisée de 1 gr. de beurre. Si le filtrat reste limpide après addition du sulfate de cuivre, on pèse le savon cuprique après dessiccation à 100° C. et l'oxyde de cuivre, résultant de l'incinération du savon cuprique.

Si, au contraire, le filtrat précipite par addition du sel métallique, cela indique la présence de coco et d'après M. BELLIER, « 5 % et même moins de coco » peuvent ainsi être caractérisés. Dans le cas d'analyse quantitative, le précipité formé dans le filtrat est ajouté au premier savon de cuivre.

Le beurre pur, le saindoux et la margarine donnent un poids d'oxyde de cuivre variable de 0 gr. 141 à 0 gr. 142. Si le savon cuprique ne dépasse pas sensiblement 0 gr. 99, et s'il donne par incinération un poids d'oxyde de cuivre très voisin de 0 gr. 142, le beurre est pur.

Si le poids du savon de cuivre ne dépasse pas beaucoup 0 gr. 99 et que l'oxyde dépasse sensiblement 0 gr. 142, il y a un peu de coco.

Si le poids du savon dépasse beaucoup 0 gr. 99 et que l'oxyde dépasse sensiblement 0 gr. 142, il y a margarine ou saindoux. Si le savon dépasse beaucoup 0 gr. 99 et l'oxyde 0 gr. 142, présence de coco ou mélange beurre, margarine et coco.

Si l'augmentation de poids est proportionnelle à celle de l'oxyde, il n'y a ni margarine, ni saindoux, mais du coco seul et chaque augmentation de 0,00036 correspond à 1 % de graisse de coco dans le beurre de vache.

M. BELLIER admet qu'en soustrayant KOH afférent aux acides volatils solubles et calculé d'après l'indice REICHERT de l'indice de saponification, on trouve 196,68 de KOH saturant les acides insolubles, ce qui correspond à 0,1386 d'oxyde de cuivre.

Il convient de tenir compte que le REICHERT ne donne pas la totalité des acides solubles, mais la portion de ces acides qui passe dans les 110 cc. de distillat, que l'indice de saponification pour les beurres purs peut varier de 220 à 235 et le REICHERT de 25 à 35 cc. sans qu'il y ait corrélation entre ces données, c'est ainsi que M. VUAFLARD a trouvé pour un indice de saponification de 221, un REICHERT de 27,1 et 27,8 pour un beurre à 228 d'indice de saponification.

En prenant les exemples d'analyses cités par M. VUAFLARD, pour des beurres purs de vaches flamandes on trouve :

NS	IS	REICHERT	KOH correspondant	KOH saturant les ac. insolubles	CuO calculé
1	221	27.1	30.3	190.7	135.3
2	228	27.8	31.1	196.9	139.7
3	220	25.3	28.3	191.7	136
4	228	29.5	33	195	138.4
5	232	27.7	31	201	142.6
6	220	25.3	28	192	136.1

On voit que les beurres 2 et 5 donneraient plus de 138 gr. 6 de CuO et pourraient être considérés comme cocotés à 3 et 11 %. C'est pourquoi M. BELLIER admet pour les beurres purs, comme maximum, 141 à 142 gr. de CuO fourni par l'incinération du savon cuprique.

Le poids du savon cuprique doit varier comme varient les poids moléculaires des acides gras insolubles du beurre, du coco, de la margarine, mais dans la pratique, lorsqu'il s'agit de beurres fraudés à 5 ou 10 %, le poids moléculaire des acides gras ne peut guère influencer le poids du savon cuprique, et ce n'est que pour des

Digitized by Google

doses assez élevées de coco, que le poids du savon peut fournir une indication utile.

La méthode de M. BELLIER, qui paraît simple, rapide et exacte en théorie, présente dans certains cas des difficultés dans l'application, par exemple : filtration et lavage difficiles, adhérence du savon cuprique aux parois des vases, fusion du savon de cuivre lors de la dessiccation à l'étuve; en outre, cette méthode nous a donné souvent des résultats qui ne cadrent pas avec la théorie de la méthode et qui paraissent dus à des acides gras particuliers de certains beurres purs qui se comportent différemment à l'égard de la solution de sulfate de cuivre, cela ressort du moins des résultats que nous avons obtenus et qu'on trouvera dans le tableau résumant nos essais.

La méthode L. ROBIN, que nous exposerons plus loin, fournit des données qui permettent de calculer la quantité de CuO qui correspond à la teneur de la matière grasse en acides insolubles précipitables à l'état de savon de cuivre et l'on peut exprimer les résultats en KOH, dont le poids atomique est plus élevé que celui de l'oxyde de cuivre.

Si, en effet, l'on transforme par le calcul le chiffre du soluble eau, déterminé par la méthode ROBIN, en KOH, pour 1 gr. de beurre et qu'on retranche le chiffre de KOH de l'indice de saponification, la différence donne KOH afférente aux acides insolubles et par simple calcul le CuO correspondant, et l'on peut tirer le rapport $\frac{\text{KOH a. sol.}}{\text{KOH a. insolub.}}$, qui pourrait être utilisé dans l'analyse des beurres.

La méthode de M. BELLIER conserve son intérêt comme procédé : qualitatif rapide et simple lorsqu'il s'agit de déceler la présence de plus de 5 % de coco dans un beurre; pour le reste, elle peut être remplacée avantageusement par les calculs tirés des résultats fournis par la méthode ROBIN, comme le montrent les tableaux ci-dessous, dans lesquels IS = KOH de l'indice de saponification totale.

S = KOH des acides solubles, que l'on obtient en multipliant les cc. d'alcali dérivés du soluble eau (Méthode ROBIN) par 5,6.

I = KOH afférent aux acides insolubles obtenus en retranchant S de IS.

R = Rapport $\frac{S}{I} \times 100$.

C = CuO, calculé en multipliant I par 0,7098.

	Echantillons	beurres purs	beurres purs + 10 % M	beurres purs + 10 % C
Somme.	IS	233,5	230,4	237,9
	S	36,2	32,8	33,6
	I	197,3	197,6	204,3
	R	18,3	16,5	16,4
Mayenne	IS	228,	222,6	229,
	S	35,1	31,8	33,
	I	192,9	190,8	196,
	R	18,2	16,6	16,8
Ille-et-Vilaine.	IS	231,	226,2	234,
	S	36,5	33,1	32,9
	I	194,5	193,1	201,1
	R	18,7	17,6	16,4
Charente.	IS	224,4	221,7	228,
	S	34,6	31,5	30,
	I	189,8	190,2	198,
	R	18,5	15,7	15,5
Gournay	IS	223,	220,	225,
	S	33,6	299,	29,7
	I	189,4	190,	196,
	R	17,5	15,7	15,7

Digitized by Google

Loiret	IS	225,4	222,7	229
	S	33,1	30,6	32,
	I	193,3	192,1	196,8
	R	17,1	15,9	16,4
Haute-Savoie.	IS	226,2	222,5	229,9
	S	34,3	28,9	29,2
	I	191,9	193,6	200,7
	R	17,9	14,9	14,4
Environs de Paris.	IS	228,4	—	233,
	S	36,9	—	30,2
	I	191,5	—	202,8
	R	19,2	—	14,4
Laitier.	IS	231,4	229,2	
	S	34,6	30,9	
	I	196,8	198,3	
	R	17,6	15,5	
Fermier.	IS	231,4	229,2	
	I	34,6	30,9	
	I	196,8	198,3	
	R	18,8	15,7	

En résumant les tableaux ci-dessus on a pour les beurres purs :

	I	S	R	Oxyde de cuivre calculé
Minimum.	189,4	33,1		132,6
Maximum.	197,3	39,6		140,
Moyenne.	192,7	35,2	18,3	136,8
Pour les beurres margarinés à 10 % :				
Minimum.	187,6	28,9		133,1
Maximum.	193,6	32,8		137,8
Moyenne.	191,	32,6	16	135,7

1. Dans les tableaux ci-dessous sont résumés les résultats que nous avons obtenus en appliquant concurremment les méthodes exposées dans cette étude, à l'examen des beurres purs et des mêmes beurres additionnés de 10 % d'un mélange H constitué de graisses animales et végétales, dont nous avons donné la composition au commencement de ce travail et d'un certain nombre de beurres d'expertise.

Ce mélange H fournissait les indices suivants :

Oléoréfractomètre	21°
Indice de saponification	220,4
Indice Reichert	6,38

Méthode Müntz et Coudon

A.V.sol.	0,054
A.V.in.	1,54
Rapport	162,

Méthode Bellier

Savon cuprique	0,933
Oxyde de cuivre	0,156

Méthode L. Robin

Soluble alcool	8,4
Insoluble eau	6,24
Soluble eau	2,16

Rapport $\frac{\text{Ac. insoluble}}{\text{Ac. soluble}} \times 10 =$ 28,8

Rapport $\frac{\text{Indice de saponification}}{\text{Soluble eau}}$ 101,8

Indice d'iode = 33,6 %

Digitized by Google

Pour les beurres cocotés à 10 % :

Minimum.	196,	29,2		139
Maximum.	204,3	33,6		144
Moyenne.	198,9	31,5	15,6	141

Les beurres purs donnent donc un rapport $\frac{S}{I}$ plus grand que 17, une addition de 10 % de margarine ou de 10 % de coco a pour effet d'abaisser ce rapport.

Méthode L. Robin.

La méthode de M. L. Robin, chimiste du laboratoire municipal de Paris, la dernière en date, est basée sur la détermination de l'indice de saponification, des acides gras solubles dans l'alcool à 56°5, des acides gras insolubles dans l'eau et sur l'interprétation des rapports :

$$R' \frac{\text{insoluble eau}}{\text{soluble eau}} \times 10 \quad \text{et} \quad R'' \frac{\text{indice de saponification}}{\text{soluble eau}}.$$

La méthode n'exige ni appareils spéciaux, ni distillation ; les solutions nécessaires, assez délicates à préparer, une fois obtenues, la technique est simple et rapide ; elle permet, en outre, de conduire les analyses en séries et il est possible de faire en cinq heures quatre ou cinq analyses.

Pour les détails de la méthode, voir les *Annales de Chimie analytique,* n° du 15 janvier 1907, où a paru la note originale de M. Robin.

D'après M. L. Robin, une addition de beurre de coco est mise en évidence lorsque le chiffre du soluble eau est inférieur à 5,92 et que le rapport R' est au moins égal à 13 ou, le soluble eau fut-il plus grand que 5,92, si la somme du rapport R' et du soluble alcool est supérieur à 30.

Une addition de margarine a pour effet d'abaisser le chiffre du soluble eau au-dessous de 5,92 et de donner un R' plus petit que 13.

Une addition concomitante de coco et de margarine est indiquée par un rapport élevé et en harmonie avec l'insoluble eau, celui-ci étant plus élevé par comparaison avec le soluble eau.

Dans les beurres purs, le R'' ne dépasse pas 39 ; il est plus grand que 39 pour les beurres cocotés ou margarinés.

Les exemples cités dans le mémoire de M. L. Robin, concernant des beurres purs et les mêmes beurres margarinés ou cocotés sont très concluants et la méthode permet, dans la plupart des cas, de calculer la teneur du beurre en adultérants avec une approximation très satisfaisante.

Les résultats rapportés au cours de cette étude montrent le parti que l'on peut tirer des méthodes récemment publiées pour l'analyse du beurre.

La méthode de M. L. Robin constitue, à notre avis, un très important progrès dans l'analyse des beurres ; elle fournit, en effet, par des moyens simples et rapides des données qui permettent de déceler la fraude là où les méthodes officielles, ou autres, sont souvent en défaut, ou ne permettent pas de conclure en toute assurance.

Nous estimons que, dans les expertises de beurres, toujours très délicates, l'expert ne doit pas se borner à employer une méthode unique et qu'il doit avoir recours aux procédés divers qui peuvent contrôler ses résultats et étayer ses conclusions, c'est ainsi que la déviation optique, le Crismer [1], le Reichert, l'examen au polariscope, etc., etc., peuvent dans des cas spéciaux fournir de précieux éléments de contrôle et d'appréciation sur la nature et la quantité des adultérants.

Les nouveaux règlements d'expertises concernant les beurres

Le *Journal Officiel* a publié les règlements d'expertises des matières grasses qui devront être appliqués par les laboratoires régionaux créés en vue de l'application de la Loi de 1905 sur les fraudes.

1. Pour la réfraction, le Crismer etc. il est à recommander d'opérer sur le beurre préalablement désacidifié par lavage à l'alcool chaud, et de chasser l'alcool en maintenant le beurre à 120° C.

Digitized by Google

				Méthode Müntz et Coudon			Méthode Bellier		Méthode L. Robin					
	Oléoréfractomètre	Indice de saponification	Indice Reichert	Acides volatils solubles	A. V. insolubles	Rapport : A.V.I / A.V.S	Savon cuprique	Oxyde de cuivre	Soluble alcool	Insoluble eau	Soluble eau	Rapport 1	Somme : Rapport 1 et sol. al.	I.S. / A.S.
Beurre pur. Avesnes.	29°	226,8	29	5,013	0,718	14,3	0,957	0,129	10,44	4,68	5,76	8		39,3
B. + 10 °/o m. H ..	28°	224,9	26,9	4,769	0,968	20,2	0,983	0,142	9,94	5,12	4,82	10,6		46,8
Beurre pur. Somme .	33°	222,8	31,6	5,9	0,633	10,4	0,952	0,143	10,74	4,19	5,83	8,4		38,3
B. + 10 °/o m. H...	32°	224,7	—	5,33	1,30	24	0,957	0,129	10,5	4,8	5,7	8,42		39,4
Beurre laitier pur....	33°	231,4	—	—	—	—	0,959	0,115	9,6	2,52	6,08	3,58	13,16	32,6
B. + 10 °/o m. H...	32°	228,5	—	—	—	—	0,987	0,125	8,94	3,42	5,52	6,19	15,13	41,5
Beurre fermier pur..	31°	229,9	—	—	—	—	—	0,093	9,84	3,78	6,06	6,23	11,07	37,9
B. + 10 °/o m. H...	30°	229,2	—	—	—	—	0,959	0,130	10,1	4,62	5,48	8,43	18,53	41,8
B. pur + 10 °/o m.H.	32°	220	26,4	4,72	2,29	48	—	—	—	—	—	—	—	—
B. pur + 10 °/o part. égales : coco, oléo, Karité, saindoux...	32°5	216	26,7	—	1,45	30	—	—	—	—	—	—	—	—
Beurre d'expertise A.	30°	228	29,8	4,69	0,92	16,9	0,977	0,135	12,78	6	6,78	11,3	24	33,3
Beurre d'expertise B.	34°	231,8	30,8	5,42	2,34	36	—	—	—	—	—	—	—	—
Beurre d'expertise C.	28°5	230	26,9	6,45	0,959	20	0,997	0,137	—	—	—	—	—	—
Beurre d'expertise D.	—	215	—	4,79	—	—	7,74	3,06	4,68	6,53				45
Beurre d'expertise E.	—	226	—	—	—	—	11,64	5,94	5,7	10,42				39,6

Digitized by Google

Ces règles d'expertises codifiées par la commission des analyses instituée près le Ministère de l'Agriculture, comportent pour ce qui concerne les beurres:

Le dosage de l'eau; la recherche des antiseptiques; l'indice de KOETTSTORFER; le dosage des acides solubles (PLANCHON); l'indice REICHERT (procédé LEFFMANN BEAM); le dosage des acides volatils insolubles (MOUGNAUD); l'indice de CRISMER.

Ces différents procédés, dont le *modus operandi* est minutieusement décrit dans le rapport officiel, ne sont pas des nouveautés; si leur valeur scientifique est très réelle au point de vue de l'analyse des matières grasses en général, ils fournissent des résultats qui, en raison de la variabilité de composition des beurres, ne permettent pas dans bien des cas d'en tirer des conclusions fermes. Les indices physiques et chimiques, des beurres purs varient en effet dans des limites assez larges, par exemple 221 à 232 pour l'indice de KOETTSTORFER, 25 à 35 pour le REICHERT, etc., et l'on conçoit que lorsqu'il s'agit d'expertiser des beurres, qui ont pu être fraudés habilement et à dose moyenne, l'expert soit souvent embarrassé pour conclure. Ne pouvant affirmer la fraude, il dépose des conclusions dubitatives, dont les fraudeurs savent tirer parti.

Le procédé officiel, dû à M. MUNTZ, dont la commission a fait table rase, présentait les mêmes aléas que tous les autres procédés.

C'est cette quasi faillite de la science, c'est l'impuissance de l'analyse à affirmer la fraude, *dans tous les cas où elle peut se produire*, qui avaient incité le gouvernement à présenter au parlement un projet de loi sur la dénaturation de la margarine.

On sait que ce projet de loi, qui avait soulevé à la Chambre d'ardentes discussions, a dû être abandonné en raison des graves difficultés que présentait l'extension de la dénaturation à tous les produits naturels (beurre de coco, graines végétales, saindoux, huiles) pouvant servir à frauder les beurres.

La commission des analyses s'étant bornée à renvoyer aux vieilles lunes l'ancien procédé officiel et à codifier sous forme de règlements d'expertise un certain nombre de procédés *déjà connus* et dont l'inefficacité, pour assurer la répression de la fraude, avait servi d'arguments en faveur du projet de loi sur la dénaturation de la margarine, déposé par le Ministre de l'agriculture, on peut se demander par quel miracle ces mêmes procédés rendus officiels, vont devenir efficaces pour assurer la répression des fraudes dans le commerce des beurres et si l'expert n'aura plus à tenir compte de la variabilité de composition des produits physiologiques, comme le beurre, qui se traduisent par des minima et des maxima, qui rendent souvent les conclusions si aléatoires.

Sous le prétexte qu'il aurait été dangereux d'instruire les fraudeurs, en indiquant dans les règlements d'expertises la manière d'interpréter les résultats analytiques et les règles qui devront servir aux conclusions des laboratoires régionaux, la commission des analyses s'est bien gardée de spécifier quoi que ce soit qui aurait pu servir de critérium pour apprécier la valeur des règlements qu'elle a élaborés. Aussi, les règles qui devront servir à tirer les conclusions seront l'objet d'une instruction secrète que seuls les directeurs des laboratoires régionaux seront appelés à connaître. Comme corollaire de ces instructions secrètes, les laboratoires devront donner simplement des conclusions sans fournir aucun résultat analytique à l'appui, ce que fait actuellement le laboratoire municipal de Paris, faisant fonction de laboratoire régional.

Si la commission des analyses se figure que les fraudeurs, qui ont intérêt à connaître les normes qui limiteront les conclusions des laboratoires régionaux, ne finiront pas par être renseignés, elle jouit d'une bonne dose d'illusions.

Les fraudeurs feront des mélanges à 25, 20, 15, 10 et 5 % qu'ils soumettront aux laboratoires régionaux; ces mêmes mélanges analysés conformément aux règlements d'expertises, par des chimistes, leur permettront de savoir très exactement les données analytiques sur lesquelles les laboratoires régionaux basent leurs conclusions. Cela deviendra le secret de Polichinelle et les pratiques frauduleuses habiles continueront à passer à travers les mailles du crible des laboratoires régionaux en toute sécurité.

Si les laboratoires régionaux devaient baser leurs conclusions sur des moyennes,

Digitized by Google

ils seraient exposés à retenir une foule de produits que l'analyse contradictoire reconnaîtrait comme purs et il resterait à la charge du Ministère de la justice de gros frais d'expertises. Comme le Ministère de la justice ne cache pas son très ferme désir de voir réduire le plus possible les frais d'expertises qui peuvent lui rester pour compte à la suite d'acquittement, on ne poursuivra qu'à bon escient, lorsque la fraude sera indiscutable, patente.

Aussi, on peut être certain que ce seront les minima que les instructions secrètes prescriront comme bases des conclusions, dans ce cas, les laboratoires régionaux seront pourvus d'un crible qui retiendra les fraudes grossières, pratiquées à haute dose, et laissera forcément passer indemnes les produits habilement et prudemment fraudés à dose moyenne et le commerce honnête continuera, dans une fausse sécurité, à subir la concurrence des beurres fraudés.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

SUR LES

Produits obtenus par l'action de l'acide nitrique sur la cellulose

PAR M. ED. JUSTIN-MUELLER

Ces produits injustement appelés « nitrocellulose » ne présentent, comme nous le savons, nullement le caractère de dérivés nitrés — de nitrodérivés — ils n'ont rien de commun avec ces derniers représentés en si grand nombre dans la série benzénique.

On les considère, en général, comme des éthers de l'acide nitrique — comme des nitrates de cellulose — la définition de « nitrates », qui leur est souvent donnée, est de ce chef plus appropriée que celle de nitros.

La considération de ces produits comme des éthers a beaucoup pour elle quoiqu'elle ne soit pas scientifiquement établie. Ils se comportent, en effet, comme des éthers des acides minéraux et ont une grande analogie comme caractère et comme réaction avec l'éther glycérique de l'acide nitrique — le trinitrate de glycérine — vulgairement nitroglycérine.

Deux points, néanmoins, s'opposent à cette considération et donnent lieu à envisager la chose différemment.

Ces points sont : 1° l'incertitude où l'on est que la cellulose soit un alcool, du moins qu'elle ait un caractère alcoolique. La cellulose contient vraisemblablement des hydroxyles — OH —, mais nous ne savons nullement dans quel ordre ces hydroxyles sont groupés dans la molécule ; 2° la *nature colloïdale* de la cellulose et la constatation faite qu'elle combine selon les conditions de la réaction des quantités variables d'acide nitrique.

En effet, en opérant avec de l'acide sulfurique d'une concentration donnée et de l'acide nitrique en proportions de plus en plus fortes, les produits obtenus suivent une courbe constante qui a comme ordonnées les proportions d'acide nitrique et comme abscisses les degrés de nitration. L'acide sulfurique à concentration ascendante donne une courbe analogue. Le tout couvre un plan entre les axes des coordonnées où chaque point de la surface représente un produit défini de l'action de l'acide nitrique sur la cellulose [1]. Cette façon de se combiner est en opposition

1. M. VIEILLE, 1883.

Digitized by Google

avec la formation de corps chimiquement définis, c'est un phénomène d'absorption.

Les phénomènes d'absorption, qui sont une particularité des colloïdes, ont beaucoup d'analogie, soit avec les sels, soit avec les éthers d'acides et sont à considérer comme des *combinaisons colloïdes*. La *cellulose*, qui nous le savons est de nature colloïdale, forme avec l'acide nitrique des *combinaisons colloïdales*.

M. P. D. ZACHARIAS [1], qui considère les celluloses nitrées comme des produits d'absorption de l'acide nitrique par la cellulose, admet que pendant leur formation des molécules d'eau de constitution de la cellulose sont substituées par de l'acide nitrique anhydre. Il écrit la formule du tétranitrate (formant le collodion), en doublant la formule généralement admise, comme suit : $C^{24}(H^2O)^{16}(N^2O^5)^4$; en admettant l'éther on écrit : $C^{12}H^{16}(O.NO^2)^4O^6$, la cellulose étant $C^{12}H^{20}O^{10}$.

M. ZACHARIAS, d'après sa formule, suppose tous les atomes d'hydrogène et d'oxygène sous forme d'eau de constitution dans la molécule de la cellulose, ce qui ne peut être admis. Les atomes d'hydrogène et d'oxygène sont autrement groupés dans la molécule de la cellulose et le groupement est certainement assez complexe. Les connaissances actuelles n'ayant pas encore permis d'établir la constitution de la cellulose, nous ne pouvons savoir comment les différents atomes y sont groupés. Nous pouvons toutefois admettre que les groupements sont intimes et qu'ils doivent être complexes. Partant de là, je transformerai la formule du tétranitrate écrite par M. ZACHARIAS, $C^{24}(H^2O)^{16}(N^2O^5)^4$, comme suit : $C^{24}H^{32}(N^2O^5)^4O^{16}$.

Je considère l'action de l'acide nitrique sur la cellulose comme une réaction d'absorption, mais qui ne s'effectue que par une déshydratation, premièrement de l'acide nitrique et ensuite de la cellulose. Le chimisme de la réaction est le suivant : 1re phase : $8NO^3H \times xH^2SO^4 = 4N^2O^5 + 4H^2O$; 2e phase : $2C^{12}H^{20}O^{10} + xH^2SO^4 + 4N^2O^5 = C^{24}H^{32}(N^2O^5)^4O^{16} + 4H^2O$.

Pendant la première phase l'acide sulfurique concentré déshydrate, selon le temps et la concentration, une partie x de l'acide nitrique en acide anhydre :

$$\begin{matrix} NO^2OH \\ NO^2OH \end{matrix} \quad H^2SO^4 \rightarrow N^2O^5$$

Pendant la seconde phase l'acide sulfurique, toujours selon sa concentration et son temps d'action, déshydrate la cellulose qui alors absorbe l'acide nitrique anhydre en présence :

$$\begin{matrix} H^{14}HHHHHH \\ C^{12} \\ O^7OOO \end{matrix} \quad H^2SO^4 \rightarrow C^{24}H^{32}(N^2O^5)^4O^{16}$$

$$\begin{matrix} H^{14}HHHHHH \\ C^{12} \\ O^7OOO \end{matrix} \quad 4N^2O^5$$

Nous avons vu, en effet, et la pratique (l'expérience) confirme qu'on obtient : 1° en présence d'acide sulfurique concentré divers degrés de nitration, selon la quantité et le temps d'action de l'acide nitrique ; 2° que le degré de nitration varie aussi par une concentration de plus en plus forte, c'est-à-dire par une action de plus en plus énergique de l'acide sulfurique. Il est de ce fait établi que l'acide sulfurique joue un rôle prépondérant et que selon son action déshydratante il se forme un produit de nitration plus ou moins prononcé. La déshydratation de la cellulose peut se faire sans supposer la préexistence de groupes H^2O, elle se fait par la condensation d'hydroxyles — OH — avec de l'hydrogène — H — soit par la réunion de deux molécules ou dans la molécule même. Cette dernière étant probablement un multiple de celle généralement admise $(C^{12}H^{20}O^{10})x$.

Les phases de la réaction des divers degrés de la nitration peuvent, d'une façon générale, être formulées par l'équation suivante :

1. *Zeitschrift für Farben und Textilchemie* Heft 12, 1903.

Digitized by Google

$$(C^{12}H^{20}O^{10})x - nH^2SO^4 - nNO^3H \rightarrow (N^2O^5)n - C^{24}(H)n(O)n - nH^2O \rightarrow C^{24}(H)n(N^2O^5)n(O)n$$

ou encore :

$$C^{24}H^{40}O^{20} - nH^2SO^4 - nNO^3H \rightarrow (N^2O^5)n - C^{24}(H)n(O)n - nH^2O \rightarrow C^{24}(H)n(N^2O^5)n(O)n$$

En écrivant le tétranitrate $C^{24}H^{32}(N^2O^5)^4O^{16}$
on écrira le pentanitrate $C^{24}H^{30}(N^2O^5)^5O^{15}$
le hexanitrate $C^{24}H^{28}(N^2O^5)^6O^{14}$, etc.

Nous venons de voir que les degrés de nitration correspondent à ceux de déshydratation de la cellulose. Cette absorption, qui est parallèle avec la déshydratation, a beaucoup d'analogie avec la formation des éthers des acides minéraux, voire même avec la formation des sels de ces derniers. Mais comme nous ne sommes ni en présence des uns ni des autres, que les réactions observées sont des phénomènes d'absorption, la dénomination de *nitrates* employée plus haut n'est strictement pas beaucoup plus juste que celle de nitro, *nous devons pour ces réactions avoir une définition plus particulière*. Nous avons de l'acide nitrique *ab*sorbé ou *ad*sorbé suivant une définition plus récente employée dans la chimie colloïdale d'où nous pouvons déduire :

acide nitrique absorbé ou adsorbé
nitrabsorbine ou nitradsorbine
nitrabine ou nitradine
nitra

Par le radical « nitr » et le mot *ab*-ou *ad*sorption nous arrivons par déduction au mot « *nitra* » *que je propose pour définir les combinaisons d'absorption* comme ceux que nous venons de voir.

D'une façon générale nous aurons pour des combinaisons d'absorption de ce genre : avec acide sulfurique sulfa — R
avec acide chlorhydrique chlorhydra — R
avec acide nitrique nitra — R, etc.

R étant le corps absorbant.

Dans notre cas, nous avons des mono*nitra*cellulose, bi*nitra*cellulose, tétra*nitra*cellulose, hexa*nitra*cellulose, et ainsi de suite.

Le *collodion* constitué principalement de tétranitra et de pentanitracellulose [1] qui, à l'état sec est une gélatine — un gel — et qui n'est maintenu dans cet état que par l'acide nitrique anhydre le constituant est, d'après ma manière de voir, à considérer comme un *nitragel,* définition chimico-colloïdale que je propose pour ce composé.

Le collodion *sec* est un *nitragel* de cellulose.

Le collodion liquide étant une solution de *nitracellulose* dans un solvant organique. — Un « organosol » en chimie colloïdale ne devient « gel » qu'après l'évaporation du solvant et n'étant alors pas un organogel nous le définissons « Nitragel ».

1. *Berichte der dentschen chem. Gesell.* de Berlin, **13**, 183.

Digitized by Google

L'HYDROLITHE
et la préparation instantanée de l'hydrogène pour le gonflement des ballons de campagne[1]

PAR GEORGE-F. JAUBERT,
Docteur ès sciences.

Les divers procédés chimiques pour la préparation de l'hydrogène, susceptibles d'être employés en campagne, sont tous plus ou moins compliqués, que la réaction se fasse par voie humide comme dans l'attaque d'un métal (fer ou zinc) par un acide étendu (acide sulfurique ou chlorhydrique) ou par voie sèche comme dans la décomposition à haute température de la chaux hydratée par la poudre de zinc.

Seuls, du reste, les procédés par voie humide sont régulièrement appliqués pour les besoins de l'aérostation, mais on sait par expérience, — et le parc aérostatique de l'exposition de Milan a pu le constater à nouveau, — combien ces procédés sont irréguliers au point de vue du rendement et de la vitesse de préparation du gaz. L'attaque du métal dépend, en effet, d'une foule de conditions les plus diverses, et comme les métaux employés se présentent sous forme de rognures dont la composition est loin d'être constante, il arrive que certaines rognures s'attaquent rapidement, tandis que d'autres, même en présence d'acide étendu, se mettent sous un état de passivité relative qui rend le dégagement du gaz extrêmement lent.

Il faut bien reconnaître que ces procédés chimiques qui emploient des métaux impurs d'une part, et, en outre, dont la composition n'est jamais deux fois la même, et des acides plus ou moins purs aussi, ne peuvent conduire à des résultats certains *et toujours les mêmes*.

Il faut rappeler, en outre, que le fer tend de plus en plus à être remplacé dans les industries métallurgiques par les fers carburés, chromés, nickelifères, manganèsifères, etc., etc., et que les rognures de ces derniers métaux sont extrêmement difficiles à attaquer par les acides.

Toutes ces considérations, auxquelles s'ajoute encore en campagne la question primordiale du poids à transporter, m'ont conduit à chercher un produit chimique, qui donne sous la simple action de l'eau de l'hydrogène pur, tout comme le carbure de calcium donne de l'acétylène ou l'oxylithe de l'oxygène.

Des études poursuivies depuis longtemps m'ont conduit à m'adresser aux dérivés hydrogénés du calcium, et en particulier à l'hydrure de calcium, CaH^2, auquel j'ai donné le nom d'*Hydrolithe*. Mais, à l'encontre de l'oxylithe, qui ne donne que 150 litres d'oxygène par kilogramme, ou du carbure de calcium qui donne 280 à 300 litres d'acétylène, l'hydrolithe, elle, donne un dégagement gazeux infiniment plus grand, qui peut atteindre 1.143 litres lorsque le produit est chimiquement pur. Le produit industriel, tel que celui que nous fabriquons et que nous livrons à l'heure actuelle aux divers Gouvernements pour leurs parcs aérostatiques de guerre, ne titre que 90 % environ et donne seulement 1.000 litres au kilogramme, soit un mètre cube d'hydrogène par kilogramme d'hydrolithe.

L'hydrolithe, grâce à son faible poids et aux torrents d'hydrogène pur qu'elle est à même de dégager instantanément, est appelée à rendre les plus grands services à l'aéronautique de guerre, qu'il s'agisse de gonfler à terre les ballons militaires, ou bien que l'on veuille regonfler en cours de route et sans atterrir — ce qui a été impossible jusqu'ici — un ballon dont la force ascensionnelle est devenue insuffisante.

En ce qui concerne les ballons militaires du Gouvernement français, l'établissement central d'aérostation de Chalais-Meudon a établi pour les besoins de la guerre, trois types de ballons : le ballon colonial de 350 mètres cubes, le ballon de campagne de 500 mètres cubes, et enfin le ballon de siège qui jauge 800 mètres cubes.

1. Note présentée au Congrès aérostatique de Milan (octobre 1906) et lue en séance par le commandant MORRIS, chef de la *Brigata Specialista*. (Parc aérostatique de Rome).

Digitized by Google

Pour transporter l'hydrogène nécessaire à remplir les ballons coloniaux et de campagne, — les seuls qui nous intéressent ici, les ballons de siège étant gonflés par des appareils à poste fixe, — l'administration militaire possède des voitures à tubes qui contiennent ce gaz sous forme comprimée. Chacune de ces voitures, qui comportent de 8 à 10 tubes, pèsent 3.500 kilogrammes, contiennent 180 mètres cubes d'hydrogène comprimé à 135 atmosphères et exigent 6 chevaux pour les traîner.

Il faut donc 3 voitures et 18 chevaux pour le service d'un ballon de campagne.

Ce matériel, lourd et encombrant, serait-il à même de rendre tous les services que l'on est en droit d'en attendre *sur un champ de bataille?*

Il est permis d'en douter.

Le général LANGLOIS, dans une remarquable étude sur l'artillerie lourde allemande publiée il y a quelques mois, estime que le poids de 2.000 kilos est déjà trop fort pour une voiture de campagne.

« Par l'étude de l'histoire, dit le savant écrivain militaire, il est facile de prou-
« ver que la qualité principale d'un matériel de campagne est avant tout la *mobilité :*
« en voici, entre mille, des exemples saisissants :

« Au combat de Nachod, en 1866, l'avant-garde du Ve corps prussien, après
« avoir passé un défilé, se trouve brusquement en présence de forces autrichien-
« nes très supérieures. Le débouché du corps d'armée ne sera assuré que si
« l'avant-garde tient un temps suffisant sur le plateau qu'elle occupe ; or, il est
« impossible de hâter l'arrivée de l'infanterie du gros ; on appelle en toute hâte
« les batteries de la colonne au secours de l'avant-garde qui fléchit. Les batte-
« ries de 4 rayé, avec leurs caissons, ont devancé toutes les autres et ont passé
« sans encombre des terrains marécageux au débouché d'un pont.

« La batterie de 6 rayé passe ses pièces, *mais laisse tous ses caissons embour-*
« *bés ;* or, la différence de poids entre les caissons de 6 et ceux de 4 est de
« 247 kilos ; cette différence avait réduit le matériel le plus lourd à l'immobilité.
« Quant à la batterie de 12 lisse, elle passe seulement *deux pièces sur six* et laisse
« en arrière tous ses caissons. *Le poids des pièces de 12 devait être inférieur à*
« *2.000 kilos ; ce poids est donc trop fort pour une voiture de campagne.*

« Dans toute la guerre de 1870-71, nous trouvons des faits analogues.

« Voici, comme exemples, quelques incidents de la bataille de Wœrth, du côté
« allemand.

« A midi, la 4e batterie du XIe corps prend position sur la hauteur de Gun-
« stett ; mais elle n'amène d'abord que 4 pièces, les deux autres n'arrivent que
« lorsqu'on a renforcé les attelages (poids de la pièce de 6 : 1.835 kilos). La 3e bat-
« terie à cheval du XIe corps est en position près d'Elsasshausen ; elle manque de
« munitions « parce que ses caissons n'ont pu gravir la pente ». Enfin, l'un d'eux
« peut être amené à l'aide de six attelages (poids du caisson de 4 : 1.965 kilos). La
« 5e batterie de 6 du XIe corps prend position, à 3 h. 1/2, près d'Elsasshausen ;
« « la batterie n'amène qu'un canon, puis deux, puis trois, le reste est embour-
« bé »... les autres pièces n'arrivent enfin sur la hauteur que lorsqu'elles purent
« être aidées par les attelages de la 4e batterie. La 1re batterie de 4 du corps bava-
« rois passe le Sauer au Vieux-Moulin ! « mais le terrain trop lourd l'empêche de
« suivre l'infanterie pour appuyer son attaque ; elle reste sur la route de Wœrth »,
« et l'infanterie s'engage seule, sans l'appui du canon (poids de la pièce de 4 :
« 1.561 kilos).

« Il est utile de rappeler constamment de pareils faits, parce qu'on entend
« souvent dire que pendant la guerre, on préfère la puissance à la mobilité. C'est
« une erreur, ce sont les faits de guerre, au contraire, qui démontrent la nécessité
« d'un matériel léger, mobile, manœuvrier.

« C'est à la suite d'une longue période de guerres que la commission de
« l'an XI, dont tous les membres avaient fait les campagnes napoléonniennes,
« condamnait, *à l'unanimité* le matériel de 12 comme tro plourd (1.880 kilos). »

Si donc le poids de 2.000 kilos est déjà trop fort pour l'artillerie de campagne, il est permis de se demander ce que donneraient sur le terrain des voitures à tubes du type français pesant 3.500 kilos. Car, n'est-il pas aussi nécessaire pour un poste aérostatique de campagne, qui n'est, en somme, qu'une sorte d'observatoire

Digitized by Google

mobile, de posséder les mêmes qualités manœuvrières, c'est-à-dire la mobilité et la légèreté que l'on exige aujourd'hui de l'artillerie de campagne?

A l'avantage de la légèreté, considérable déjà, l'hydrolithe en ajoute un autre tout aussi important, c'est celui de la sécurité plus grande. On sait, en effet, que le transport des gaz comprimés à très haute pression exige des ménagements tout particuliers, et que les Compagnies de Chemin de fer ont établi pour ces transports une réglementation très sévère.

En campagne, sur le terrain, les voitures à tubes offrant à l'ennemi un but de surface considérable, seraient particulièrement exposées, et si un projectile venait à atteindre un tube et à le faire éclater, il est hors de doute que l'explosion de ce tube, chargé à 135 atmosphères en France, et à 210 en Italie, entraînerait celle de tous les autres tubes, que le parc aérostatique serait anéanti et le terrain balayé sur un périmètre considérable par cette mine gigantesque.

Avec l'hydrolithe, rien de semblable n'est à craindre, car ce produit présente toute la sécurité désirable, puisque l'hydrogène n'est mis en liberté qu'au moment de l'emploi, sous l'action de l'eau, et qu'avant ce moment, l'hydrolithe ne représente que quelques cailloux inertes n'offrant aucun danger.

Préparation de l'hydrolithe

Le calcium métallique absorbe à chaud une molécule d'hydrogène pour donner un hydrure répondant à la formule CaH^2. Cet hydrure, sous l'action de l'eau, se décompose d'une façon analogue au carbure de calcium en donnant lieu à un très vif dégagement d'hydrogène pur suivant la réaction :

$$CaH^2 + 2H^2O = Ca(OH^2) + 2H^2$$

D'après cette équation, 1 kilogramme d'hydrolithe dégage 1.143 litres d'hydrogène mesurés à la température ordinaire.

La fabrication de ce nouveau produit se divise en deux phases :

1° Fabrication du calcium métallique

Cette préparation a lieu par électrolyse du chlorure de calcium fondu. L'énergie électrique nécessaire pour préparer 100 kilos de calcium métallique par 24 heures est d'environ 40 volts et 7. 800 ampères, soit un courant de 300 kilowatts pendant 24 heures.

Le calcium métallique industriel préparé par électrolyse se présente en barres cylindriques pesant quelques kilos.

Leur surface extérieure est plus ou moins attaquée par l'air, les lingots sont extrêmement durs et donnent au choc un son métallique clair. Le métal peut être tourné et poli, sa surface est d'une couleur blanche analogue à l'argent, sa densité est de 1,85; il raye le plomb et ne raye pas le spath d'Islande. Le calcium fond à 760°, il se brise par le choc.

2° Fabrication de l'hydrolithe

Cette fabrication consiste à chauffer le calcium métallique dans des cornues horizontales chauffées à haute température. Dans ces cornues circule en même temps un courant d'hydrogène gazeux; le calcium l'absorbe peu à peu et au bout de quelque temps, il est entièrement transformé en hydrure.

Propriétés de l'hydrolithe

Quand l'hydrolithe est chimiquement pure, elle se présente sous forme d'une matière blanche, fondue, cristalline, dissociable à 600° dans le vide et sans dissolvant connu. Sa densité est de 1,7.

L'hydrolithe industrielle se présente sous forme de morceaux irréguliers d'un gris d'ardoise, sa densité est considérable (1,7).

Elle titre environ 90 % de produit pur, le reste étant formé en majeure partie d'oxyde et d'azoture.

Dans ces conditions, 1 kilogramme d'hydrolithe dégage 1 mètre cube d'hydrogène pur sous la simple action de l'eau.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale fondées sur les réactions chimiques, par G. CHESNEAU, ingénieur en chef des mines, professeur d'analyse minérale à l'Ecole nationale des mines. In-8° de 244 pages, 4 fr. 50. Lib. H. DUNOD et E. PINAT. Paris (1906).

M. G. CHESNEAU examine, dans le chapitre I de son nouveau travail, l'influence de l'état physique des précipités (grosseur des grains, état cristallin, état colloïdal) sur leur purification par le lavage. Dans le chapitre II, il étudie les principes théoriques en jeu par les méthodes fondées sur les réactions irréversibles, puis fait application de ces principes à quelques méthodes spéciales. L'étude des méthodes fondées sur les réactions réversibles, par double décomposition saline, est faite ensuite avec une étendue plus considérable. De plus, M. CHESNEAU expose la théorie « électrolytique » à la suite de sa méthode « calorimétrique » et indique les raisons expérimentales qui paraissent militer en faveur de la seconde. Le chapitre III est consacré à l'étude des principes en jeu dans les réactions réversibles d'après la méthode calorimique, le chapitre IV, à l'exposé de la théorie électrolityque de ces réactions, et le chapitre V, à la comparaison des deux méthodes. Dans le chapitre VI, se trouve la théorie des procédés généraux permettant de rendre les précipités aussi complets que possible dans les doubles décompositions salines, et inversement de mettre en solution des précipités insolubles dans l'eau. Enfin, dans le chapitre VII et dernier, il est fait application des principes établis dans les chapitres précédents à quelques méthodes particulières fondées sur les doubles décompositions salines. — X.

L'Ozone, par Emile GUARINI, professeur à l'Ecole d'arts et métiers de Lima (Pérou). 1 brochure in-8°, avec fig., 2 fr. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1906).

M. Emile GUARINI vient de publier une nouvelle brochure sur l'ozone. Après un historique de la découverte de l'ozone, l'auteur étudie la nature de ce gaz, sa production, son rôle dans la nature et son influence dans la vie. Il insiste sur le rôle de l'ozone comme bactéroïde, sur son utilisation pour la destruction des miasmes et son emploi en médecine. La fabrication électrique industrielle de l'ozone vient ensuite avec les applications industrielles de l'eau stérilisée (alcool, beurre, etc.) Le travail de M. GUARINI se termine par diverses applications au vieillissement du vin et de l'alcool, à l'épuration des jus sucrés, au blanchiment de l'amidon, des tissus, etc.

Ce résumé complet sur l'ozone rendra de grands services aux vulgarisateurs. — X.

Guide pratique de chimie. Première partie : chimie minérale à l'usage des candidats aux divers examens : brevet élémentaire et supérieur, baccalauréat, certificat d'études physiques, chimiques et naturelles, admission aux Ecoles du Gouvernement, etc. ; par E. COUDRAY et L. BOUCHERIE. In-8°, 365 pages. Paris, lib. J. ROUSSET (1905).

Ce guide pratique de chimie minérale destiné d'après les auteurs à trouver place entre les manuels élémentaires et les grands traités généraux renferme un grand nombre de renseignements qu'on ne trouve pas dans des traités élémentaires. C'est ainsi, par exemple, que pour chaque corps simple, les auteurs ont pu donner la liste complète de ses composés, avec leurs principaux usages scientifiques, industriels ou médicaux, en indiquant spécialement les corps explosifs et vénéneux et en mentionnant de nombreuses raies spectrales.

Comme on le voit, ce n'est pas un livre de débutant, car le jeune élève n'aime la chimie qu'autant qu'il est intéressé par les détails expérimentaux, les propriétés physico-chimiques et la description des appareils. Un livre qui ne serait qu'une nomenclature sèche et aride de composés et de formules, risquerait fort de ne pas l'intéresser du tout.

C'est plutôt un memento destiné aux élèves des lycées et des collèges qui préparent des examens de baccalauréat, ainsi qu'à ceux qui préparent les brevets de l'enseignement primaire. — X.

Nouvelles manipulations de chimie. Rédigé conformément aux programmes officiels du 31 mai 1902. Classes de seconde et de première C et D (latin-sciences, sciences-langues vivantes). Avec une préface de M. R. LESPIEAU. Exercices pratiques correspondant au nouveau précis de Chimie de MM. JOLY et LESPIEAU ; par Maurice BLOUET, préparateur de chimie au Collège Chaptal. In-16, 136 p. Paris, libr. HACHETTE et Cie (1906).

« Moins de théorie et plus de pratique », tel est le mot d'ordre officiel répandu actuellement dans l'Université. On

Digitized by Google

a été longtemps à s'apercevoir en France qu'on n'aboutissait à aucun résultat appréciable avec des programmes scientifiques surchargés de faits théoriques qui ne servaient qu'à accroître le surmenage des jeunes élèves des lycées.

Si l'Allemagne est devenue un centre industriel incomparable, c'est qu'elle a compris, de bonne heure, la nécessité d'un enseignement technique et pratique à la base et à tous les degrés des études scientifiques. Elle a su mettre à profit l'idée du proverbe latin « fabricando fit fabricator ». C'est à force de manipuler qu'on devient un chimiste, un industriel, un manufacturier, c'est en préparant les matières premières nécessaires à l'industrie qu'on apprend à les connaître, à en créer de nouvelles, ou à leur donner des applications nouvelles.

De même qu'il ne suffit pas de se bourrer la tête de formules et de recettes culinaires pour s'intituler un parfait cuisinier, de même aussi l'élève arrivé au terme de ses études muni de ses diplômes, ne sera qu'un médiocre chimiste s'il n'a jamais pénétré dans un laboratoire.

C'est pour combler cette lacune de l'enseignement qu'on a introduit récemment dans certaines classes des manipulations de chimie. Mais encore pour que celles-ci soient profitables, vu le peu de temps qui y est consacré, il faut que l'élève sache à l'avance ce qu'il doit faire et comment il doit faire, et que le professeur ne perde pas un temps précieux à exposer les préparations à exécuter.

Le petit opuscule que nous présentons aux lecteurs de la « Revue », répond bien à cette partie du programme. Il permet à l'élève, en dehors des séances, de se documenter complètement sur le genre d'opérations chimiques qui lui a été assigné. De cette façon, le professeur emploiera plus utilement son temps à donner des explications sur des détails expérimentaux insuffisamment compris ou exécutés.

Ce livre clairement rédigé et facile à comprendre, est donc indispensable aux élèves de l'enseignement secondaire et il est en même temps d'une grande utilité pour le professeur, par l'économie de temps pour aller jusqu'au bout de son programme.

Dr GILLOT.

Contribution à l'étude de la saponification des corps gras, par Maurice NICLOUX, Dr ès-sciences, Dr en médecine, chef de laboratoire à la Faculté de médecine de Paris. In-8° de 76 p. Paris, lib. A. HERMANN (1906).

Depuis longtemps on avait constaté que les huiles non encore clarifiées et purifiées, immédiatement après leur extraction, renferment encore en suspension des substances colloïdales albuminoïdes, deviennent acides et que l'acidité croît avec le temps, mais on ne savait pas quel était l'agent de cette acidification.

C'est le grand mérite de M. NICLOUX d'avoir porté un peu de lumière dans ce coin un peu obscur de la biologie. Par la séparation des éléments et la désagrégation des cellules, il a montré que la partie active de la graine est le cytoplasma à l'exclusion de tous les autres éléments cellulaires. Il y a saponification ou lipolyse de l'huile en présence d'eau acide, par la graine de ricin mélangée.

N'ayant pu réussir à isoler cet agent lipolytique par les méthodes ordinaires applicables aux ferments solubles, ce chimiste eut l'ingéniosité de soumettre à une centrifugation à grande vitesse, la masse pulpée de graines de ricin montées après délayage préalable dans une grande quantité d'huile de coton pour rendre cette masse plus fluide et partant plus apte à la filtration sur des toiles convenables.

Le pouvoir saponifiant du cytoplasma ainsi isolé est considérable ; une partie saponifie 50 parties d'huile en trente minutes, dans la proportion de 80 %.

Il étudie ensuite l'action de la température, des produits de la réaction sur l'action lipolytique ; la proportionnalité entre la quantité de cytoplasma et la quantité d'huile saponifiée ; la vitesse lipolytique, enfin le rôle joué par l'acidité et les différents acides.

Cette action du cytoplasma n'est pas due à une diastase, puisque l'eau la détruit et que la température ne fait que l'affaiblir sans l'annihiler. A 125°, par exemple, la lipolyse se produit encore.

Par tous ces résultats obtenus on peut se rendre compte de l'importance du travail dont les conséquences, au point de vue technologique, peuvent être considérables en posant sur de nouvelles bases, l'industrie des corps gras. Du reste, l'auteur s'est réservé, par des brevets pris en France et à l'étranger, le droit exclusif aux applications possibles de ces recherches.

Dr GILLOT.

Annuaire des eaux minérales, « Stations climatiques et sanatoriums de la France et de l'Etranger », par le Dr G. MORICE, Directeur de la « Gazette des Eaux ». Lib. MALOINE, Paris (1906).

La nouvelle édition 1906 de l' « Annuaire des Eaux minérales » (48e année) contient :

1° Une étude très complète et très précise sur la « Législation des Eaux

Digitized by Google

minérales » en France, aux Colonies et à l'Etranger ; — 2° Les renseignements généraux sur le service et le fonctionnement administratif des Eaux minérales au Ministère de l'Intérieur, à Paris ; — 3° La liste du personnel chargé de ce service ; celle des membres du Comité consultatif d'hygiène, de la Commission des eaux minérales à l'Académie de médecine, etc. ;— 4° La liste des hôpitaux thermaux militaires ; — 5° Les listes des médecins des stations hydrominérales et climatiques de la France (listes par stations et liste d'ensemble par ordre alphabétique) ; — 6° La liste des membres de la Société d'hydrologie médicale de Paris et du Syndicat général des médecins des stations balnéaires et sanitaires de la France ; — 7° Quelques indications sommaires sur l'œuvre des Voyages d'études médicales aux Eaux minérales ; — 8° La nomenclature générale des stations hydrominérales de la France et des colonies françaises ; — 9° Le mémento de leurs principales indications thérapeutiques ; — 10° La nomenclature des stations climatiques et sanatoriums de la France et des colonies françaises ; — 11° La nomenclature générale des sanatoriums populaires et payants, maisons de cure et de convalescence, dispensaires, colonies de vacances, hôpitaux marins, thermaux, jardins ouvriers, etc. ; — 12° La liste des principaux établissements hydrothérapiques de Paris et des départements.

En ce qui concerne l'étranger, l' « Annuaire des Eaux minérales » passe successivement en revue : A) Les stations hydrominérales, avec toutes leurs subdivisions : — B) Les stations climatiques et sanatoriums les plus connus. (Cette partie sera complétée au fur et à mesure des renseignements reçus.)

Enfin, un index alphabétique de toutes les stations et une table méthodique des matières ferment ce petit volume. — X.

Les régimes alimentaires. Hygiène culinaire des malades et des bien portants, par le Dr A. GOTTSCHALCK. In-16 de 334 pages. Paris, lib. LOUIS-MICHAUD (S. M.)

A voir le nombre considérable de livres publiés depuis une dizaine d'années sur les aliments, les régimes alimentaires, on est à se demander à quoi peut servir un déluge d'encre sur une question aussi ancienne que le monde.

Jusqu'ici, il est vrai, dans la littérature, on ne connaissait guère que les livres de gastronomie et de recettes culinaires, et on ne possédait, comme données scientifiques que les principes immédiats et la composition chimique de quelques aliments.

Mais depuis les belles découvertes de BERTHELOT sur la thermochimie, on s'est appliqué à déterminer la valeur en calories des principales substances alimentaires animales et végétales.

D'autre part, les physiologistes ont cherché à évaluer la quantité de chaleur nécessaire à l'homme pour son entretien à l'état de repos et à l'état de travail.

C'est sur ces bases scientifiques que s'est édifiée la biologie des aliments ; ce sont ces données qui permettent d'établir les rations de l'enfant et de l'adulte suivant le poids et la quantité de travail à fournir.

Longtemps le médecin s'est tenu à l'écart de ce mouvement et considérait cette partie de la science médicale comme une quantité négligeable. Mais aujourd'hui il est obligé de porter toute son attention de ce côté, par suite du développement croissant des maladies du tube digestif et des annexes.

La vie moderne est tellement intense dans les grandes villes, les affaires et les occupations tellement absorbantes que l'on n'accorde aux repas qu'un temps insuffisant. Il en résulte, naturellement, dans des organismes neurasthéniés, un surmenage de l'estomac et des digestions pénibles et laborieuses. Il incombe alors au médecin le soin de modifier les habitudes du malade et de lui prescrire une alimentation appropriée.

Le praticien trouvera dans le livre de M. GOTTSCHALCK les renseignements indispensables à l'établissement d'un régime.

La première partie renferme les données thermochimiques, la composition chimique, la valeur nutritive et la digestibilité des matières alimentaires.

La deuxième partie indique les différents régimes à suivre dans les différents cas pathologiques aigus ou chroniques. Cette partie de l'ouvrage qui est de beaucoup la plus importante, a été étudiée avec soin par l'auteur qui a emprunté aux meilleurs auteurs, avec beaucoup de sens critique, les prescriptions qui ont fait leurs preuves, tout en tenant compte des progrès réalisés récemment dans la diététique.

La troisième partie renferme un grand nombre (350) de recettes culinaires permettant d'accommoder simplement les aliments les plus usuels tant en France qu'à l'étranger.

Cet ouvrage constitue donc une trilogie aussi utile au médecin qui a à instituer un régime, qu'au malade qui aura à l'observer, et qu'à la cuisinière qui sera

Digitized by Google

chargée de préparer les mets permis suivant la recette imposée.

Dr GILLOT.

Du chlorure d'éthyle comme anesthésique général dans les interventions de courte durée. Son administration à dose minima dans un espace clos et extensible ; par le Dr Fernand LEMAITRE. In-8°, 102 pages. Paris, libr. VIGOT frères (1906).

Employé depuis peu comme anesthésique général, le chorure d'éthyle a provoqué l'enthousiasme de tous les chirurgiens qui en ont fait usage : les dentistes furent les premiers à en faire usage mélangé avec d'autres anesthésiques ; les spécialistes, accoucheurs, ophtalmologistes et laryngologistes l'utilisèrent ensuite et aujourd'hui on commence à l'employer dans la plupart des interventions de petite chirurgie.

Sa rapidité d'action, sa facile et prompte élimination, sa stabilité, sont autant de qualités qui en font l'anesthésique général de choix.

Comparé aux autres anesthésiques de courte durée, le bromure d'éthyle et le protoxyde d'azote, le chlorure d'éthyle présente une véritable supériorité.

Il doit être administré à une très faible dose, suivant une technique fixe et au moyen du masque de CAMUS, qui permet le dosage exact de cet anesthésique.

L'administration du chlorure d'éthyle se fait à dose minima, dans un espace clos, mais extensible, grâce à la vessie dont est muni cet appareil.

Nombreuses sont les interventions que le chirurgien peut aussi pratiquer avec ce succédané du chloroforme : tout ce qui est incision, ponction, curettage, section, avulsion, pansement, voire même examen réclamant la narcose peut bénéficier de l'anesthésie générale au chlorure d'éthyle.

Telles sont, en résumé, les conclusions principales que l'auteur a tirées de son travail et qui suffisent à montrer au praticien tout l'intérêt et tout le profit qu'il pourra tirer de la lecture de cet ouvrage.

Dr A. GILLOT.

Die Riechstoffe, par le Dr Georg KOHN, de Gœrlitz. Un vol. in-8° de 210 p. Brunswick, lib. VIEWEG et fils (1906).

Cet ouvrage fait partie du « Handbuch der chemischen Technologie de BOLLEY-ENGLER », dont il est le tome VI du 2e groupe de la 2e partie. L'auteur a condensé la question le mieux possible dans ces 200 pages. Après avoir défini ce que l'on entend par parfums, il passe en revue les ouvrages et les publications, puis les brevets relatifs aux matières odorantes. Il fait ensuite l'historique des parfums avant de commencer l'étude scientifique de ces produits. Dans un chapitre spécial nous trouvons exposé tout ce qui concerne la production des parfums dans la nature, leur présence dans les plantes, la physiologie des plantes qui fournissent des essences et un coup d'œil d'ensemble sur les essences, leurs constantes et leur constitution chimique. Ceci posé, l'auteur passe à la production des parfums, c'est-à-dire à l'examen des procédés qui permettent d'extraire les parfums des produits naturels ou de produire synthétiquement des matières odorantes. Après cela l'auteur donne la liste des différents produits et leurs caractéristiques en les classant par carbures d'hydrogène, alcools, acétals, éthers, esters, lactones, aldéhydes, cétones, phénols et éthers phénoliques, nitrosés, bases. Puis vient un chapitre sur les propriétés physiques des parfums, suivi de quelques pages plus intéressantes sur les relations entre l'odeur et la constitution chimique. Les derniers chapitres sont consacrés à la détermination quantitative des parfums, à leur action physiologique et à leur emploi.

Dr. A. G.

Analyse des eaux potables. Méthodes et procédés du Laboratoire consultatif d'hygiène de France ; par Edmond BONJEAN, Chef du Laboratoire du Comité consultatif d'hygiène de France. In-8° de 71 pages. Prix : 2 fr. 50. Paris, lib. J. ROUSSET (1907).

Depuis que la question des eaux potables s'est imposée à l'attention des Municipalités, il a été créé dans la plupart des villes, des laboratoires d'analyse destinés au contrôle chimique et bactériologique des eaux d'alimentation.

Aux chimistes chargés de ce service et aux pharmaciens, nous signalons le petit opuscule de M. BONJEAN, qui leur rendra les plus grands services.

L'excellence des méthodes et des procédés, qui y sont exposés, a été consacrée par la longue expérience d'un spécialiste, placé lui-même sous les ordres et la direction de M. G. POUCHET, membre du Comité consultatif d'hygiène de France.

On y trouvera la manière de prélever des échantillons d'eau et la manière de conduire et d'exécuter une analyse complète chimique et bactériologique. On trouvera également à la fin de ce petit ouvrage la liste des nombreux microorganismes pathogènes, suspects ou non pathogènes qu'on y peut rencontrer.

Dr GILLOT.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

L'emploi des appareils respiratoires dans les Mines

PAR M. KUSS[1]
Inspecteur général des Mines,
Anciennement Ingénieur en chef à Douai et Directeur de l'Ecole des maîtres mineurs de Douai.

A la suite de la catastrophe de Courrières, M. le ministre des travaux publics, a, le 21 mars 1906, saisi le conseil général des mines de la question des appareils respiratoires, en l'invitant à examiner les dispositions qu'il y aurait lieu de recommander ou même de prescrire aux exploitants dans cet ordre d'idées.

Dans ses séances des 23 mars et 6 avril 1906, la conseil général, après avoir pris connaisance de l'état de la question en France, en Autriche, en Allemagne, en Belgique et en Angleterre, a émis l'avis qu'avant de formuler des propositions définitives, il aurait besoin d'avoir des renseignements précis sur les résultats constatés à l'étranger et de connaître les observations et propositions que les exploitants français, tout au moins ceux des mines de houille les plus importantes, pourraient avoir à formuler.

Le 4 mai 1906, M. le ministre des travaux publics a, d'une part, invité les ingénieurs en chef des mines à provoquer les observations des exploitants touchant l'organisation éventuelle soit pour chaque mine, soit par groupes de mines, d'équipes de sauveteurs munies d'appareils respiratoires; d'autre part, prié son collègue des affaires étrangères de lui procurer des renseignements sur les résultats constatés dans l'Oberbergamt de Breslau, dans l'Oberbergamt de Dortmund, et aux houillères fiscales de la Sarre, en Allemagne, ainsi que dans les différentes capitaineries de mines de l'Autriche. M. le ministre a ensuite chargé M. l'ingénieur des mines WEISS d'aller étudier la question sur place en Autriche et en Allemagne.

Les documents d'origines diverses ainsi recueillis ont été transmis, les 12 septembre, 1er et 27 décembre 1906, au conseil général des mines qui, dès le 5 octobre, en avait confié l'examen à une commission composée de MM. les inspecteurs généraux AGUILLON, DELAFOND et KUSS. Cette commission a été complétée le 17 octobre, par l'adjonction de M. l'ingénieur WEISS.

Elle a tenu une série de réunions dans lequelles elle a pris connaissance de tous les documents mis à sa disposition et arrêté les termes d'un projet de règlement qu'elle a proposé de présenter à M. le ministre des travaux publics.

I

HISTORIQUE DES APPAREILS RESPIRATOIRES

Les appareils respiratoires, que quelques constructeurs étrangers présentent volontiers aujourd'hui comme d'une invention récente, remontent en réalité fort loin et sont dus, pour une bonne part, à des ingénieurs français. Dès le 10 mai 1824, l'administration des mines françaises adressait à tous les préfets une instruction, publiée dans le tome X de la première série des *Annales des mines*, « sur l'emploi des lampes de sûreté dans les mines et sur les moyens de pénétrer sans danger dans les lieux méphitisés ». Dans la seconde partie de cette instruction étaient décrits :

1° Un appareil à pince-nez, à embouchure et à tube respiratoire à air libre, déjà expérimenté avec succès par PILATRE DE ROSIER, en 1785, complété ensuite par l'adjonction du « respirateur antiméphitique » à deux soupapes de M. DELAUNAYE et par celle d'une lampe alimentée d'air par un branchement du tube respiratoire;

1. Rapporteur de la Commission des appareils respiratoires.

Digitized by Google

2° Un appareil à tubes respiratoires adaptés à des réservoirs d'air portés à dos ou transportés sur un chariot de secours; l'instruction signale la possibilité de remplacer l'air dans les réservoirs par de l'oxygène, ainsi que celle d'augmenter l'approvisionnement d'air ou d'oxygène par la compression de ce gaz dans des réservoirs suffisamment résistants;

3° Un appareil à tubes respiratoires adaptés à des soufflets et à des tuyaux de conduite d'air.

La circulaire ministérielle accompagnant cette instruction engageait les exploitants de mines à se procurer plusieurs de ces appareils et à les tenir constamment en état de servir.

L'appel de l'administration ne fut sans doute guère entendu. Un rapport de M. CALLON sur un appareil respiratoire présenté par M. GALIBERT, rapport inséré dans le tome V de la 6e série des *Annales des mines*, 1864, indique très justement l'analogie entre l'appareil GALIBERT à tube respiratoire débouchant soit à l'air libre, soit dans un réservoir fixé sur le dos du sauveteur, et les appareils préconisés dès 1824.

A M. GALIBERT paraît appartenir l'idée nouvelle de la circulation de l'air et de sa régénération partielle par le passage sur une substance propre à retenir l'acide carbonique expiré. M. CALLON exprimait l'avis qu'un réservoir de cinquante litres d'air permettrait de respirer pendant quinze ou vingt minutes.

En 1870-71, l'aérophore ROUQUAIROL-DENAYROUSE fit usage d'un réservoir d'air en tôle d'acier, porté soit à dos, soit sur un chariot de secours, et capable de résister à une pression de 30 atmosphères, d'un pince-nez et d'une embouchure avec régulateur de pression.

Une nouvelle instruction ministérielle du 6 décembre 1872 recommanda aux exploitants l'emploi de l'un ou de l'autre de ces appareils et indique la possibilité de les imposer par voie d'injonction préfectorale.

Peu après, on vit apparaître les appareils FAYOL avec leurs divers types: appareil à pince-nez, à embouchure à deux soupapes et à tube respiratoire débouchant à l'air libre; appareil à réservoir portatif en forme de soufflet fournissant l'air nécessaire à la respiration et alimentant une lampe, indiqué comme pouvant servir de douze à quinze minutes; appareil à réservoir portatif, également en forme de soufflet, régulièrement alimenté d'air frais par une pompe à laquelle il est relié par un long tuyau. Dans l'espoir de réaliser des appareils peu sujets à se déranger, M. FAYOL avait renoncé à l'emploi de l'air comprimé.

Le principe de la revivification de l'air, au moyen d'un réservoir d'oxygène et du passage de l'air expiré dans un autre réservoir rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de potasse caustique, fut appliqué par le docteur REGNARD vers 1884, dans un appareil portatif individuel construit par la commission du grisou.

L'écueil commun à tous ces appareils naît, comme le dit très justement HATON DE LA GOUPILLIÈRE dans son cours d'exploitation « de la rareté même de leur emploi. Au moment décisif, les organes ne fonctionnent plus, et les hommes manquent d'aptitude à s'en servir ». Aussi les appareils respiratoires qui avaient été sérieusement essayés de 1873 à 1880, aux mines de Commentry, sous l'inspiration directe de M. FAYOL, ont-ils peu à peu cessé d'y être employés, des moyens de lutte plus puissants contre les feux ont été imaginés et perfectionnés, et les progrès de la technique minière ont rendu très rares les occasions de recourir, pour des sauvetages, aux appareils respiratoires conservés cependant en bon état d'entretien. Aux mines de Decazeville, où les feux étaient autrefois si fréquents et où il faut être constamment prêts à les combattre dès qu'ils commencent, on a adopté une organisation très complète pour lutter rapidement contre eux et l'on entretient en parfait état de service quelques appareils respiratoires. Il résulte d'indications données à la commission que, dans certains cas, ces appareils ont été transportés à proximité du chantier du feu; il ne semble pas qu'il en ait été autrement fait usage.

Tandis que, pour le motif indiqué ci-dessus et aussi, il faut le dire, parce que les appareils préconisés avaient le tort grave ou de ne pas donner aux sauveteurs une indépendance suffisante (appareils à tuyaux) ou de n'assurer la respiration que

Digitized by Google

pendant un temps trop limité (appareils portatifs), l'usage des appareils respiratoires, tant pour les sauvetages que pour la lutte contre les feux, tombait de plus en plus en désuétude en France, la question était reprise dans les dernières années du dix-neuvième siècle, en Autriche et en Allemagne, où on s'est attaché à construire des appareils réellement capables d'assurer la respiration pendant une heure environ. En France, le lieutenant VANGINOT, du corps des sapeurs-pompiers de la ville de Paris, a fait construire et mettre en service un appareil à air comprimé sans régénération, dont la durée d'utilisation paraît approcher d'une heure, mais n'a pas encore été déterminée par des expériences pratiques suffisamment probantes.

II

ÉTAT ACTUEL DE LA QUESTION DES APPAREILS RESPIRATOIRES.

Les appareils allemands et autrichiens sur lesquels M. WEISS a rapporté de ses voyages de mission des documents précis peuvent se diviser d'abord en deux catégories :

1° Les appareils à pompes et tuyaux servant à amener à un sauveteur qui s'avance dans une atmosphère irrespirable de l'air frais pris en un point non contaminé ;

2° Les appareils portatifs assurant l'indépendance des sauveteurs.

Les appareils à tuyaux dérivent des anciens appareils français et de l'appareil FAYOL ; les principaux types nouveaux sont, en Autriche, l'appareil VON BREMEN, en Allemagne, les appareils LIEB, STOLZ, KŒNIG, WEINHEIMER. Ils peuvent être avantageusement utilisés dans la lutte contre les feux, en permettant de s'avancer vers le foyer d'un incendie souterrain sans y envoyer d'air frais capable d'aviver la combustion. Mais la commission estime qu'il ne peut être question d'en rendre l'usage obligatoire en France ; l'administration s'est, en effet, toujours imposé la règle de ne prescrire un appareil déterminé que lorsque la sécurité du personnel était en jeu et ne semblait pouvoir être assurée que par l'emploi de cet appareil (exemple : lampes de sûreté). La commission fait remarquer en outre que si, dans certains districts étrangers, l'existence de feux est considérée comme tout à fait ordinaire, il n'en va pas de même en France où l'on s'est attaché, depuis longtemps, par l'emploi de méthodes d'exploitation appropriées et notamment par un remblayage soigné, à rendre les feux de plus en plus rares dans le régime normal et où, lorsque néanmoins des feux viennent à se déclarer, nos mines savent les combattre efficacement et sûrement, sans recourir à des appareils spéciaux.

Les appareils portatifs ou appareils de sauvetage proprement dits, allemands et autrichiens, peuvent se ramener à quatre types principaux :

1° Les appareils à oxygène comprimé, avec régénération de l'air expiré par l'emploi d'absorbants alcalins qui retiennent la vapeur d'eau et l'acide carbonique (appareils DRAEGER, SCHAMROCK, GIERSBERG) ;

2° Les appareils à air comprimé sans régénération (NEUPERT) ;

3° Les appareils à régénération par l'oxygène emmagasiné sous forme de superoxydes alcalins (pneumatogène) ;

4° Les appareils à air liquide, d'invention toute récente, non encore expérimentés pratiquement, mais paraissant pouvoir donner de bons résultats.

Les appareils de la deuxième catégorie ne sont, semble-t-il, que des imitations de ceux du lieutenant VANGINOT.

La commission ne peut mieux faire que de citer les termes mêmes dans lesquels M. WEISS rend compte des constatations faites par lui en Autriche et en Allemagne. Il s'exprime comme suit :

1° *Rapport du 22 juillet 1906* (Autriche). — « Depuis huit ans que les appareils respiratoires sont en usage en Autriche, il ne semble pas qu'on ait réussi à sauver une seule vie humaine ; on est toujours arrivé trop tard. En général, l'intoxication des victimes est complète avant qu'on ait eu le temps matériel de mettre

Digitized by Google

en service les appareils. Il faut noter toutefois que, dans ces dernières années, il n'y a pas eu d'accidents graves dans les districts que nous avons visités et, par conséquent, les occasions d'appliquer les appareils n'ont pas été fréquentes. En tout cas, personne ne songe à renoncer aux appareils respiratoires; au contraire, on cherche à les perfectionner de plus en plus. Il paraît certain qu'avec une bonne organisation, on a des chances sérieuses de sauver des vies humaines, et cela suffit pour justifier les appareils. Leur emploi en Autriche n'a d'ailleurs occasionné, jusqu'à présent, aucune mort d'homme. »

2° *Rapport sur la mission en Allemagne.* — « En dehors de quelques compagnies qui se sont fait une spécialité des questions de sauvetage, les ingénieurs westphaliens paraissent assez sceptiques sur les résultats pratiques qu'on peut obtenir avec les appareils portatifs. »

Au point de vue du sauvetage proprement dit (dans l'ensemble des mines allemandes) « les résultats sont loin d'être probants. On ne peut citer qu'un seul cas incontestable où un homme a été sauvé (août 1903), mine Wenceslas et Ferdinand à Waldenburg; dans quelques cas, les appareils ont contribué au sauvetage sans qu'il soit possible de déterminer exactement les résultats qu'on aurait obtenus sans eux. Par contre, l'emploi des appareils a causé de nombreux accidents mortels; on nous en a signalé neuf, tant en Allemagne qu'en Pologne russe.

« En cas d'accident, les appareils portatifs permettent d'aller rapidement au secours des victimes. Dans certains cas, ils peuvent contribuer à sauver des vies humaines. Mais leur emploi ne constitue pas une panacée. On ne peut, avec d'aussi petits moyens, remédier aux effets de catastrophes aussi grandes que celles qui se produisent dans les mines. »

Citons encore, pour bien fixer l'état actuel de la question, l'introduction du rapport rédigé sur la demande des autorités allemandes, conformément à un désir manifesté par M. l'ambassadeur de la République française à Berlin, par la direction royale des mines de Saarbrück (29 août 1906) :

« Depuis plusieurs années, diverses fosses ont exécuté des essais suivis avec un grand nombre d'appareils de sauvetage de divers systèmes, pour obtenir un appareil respiratoire convenable, utilisable avec sécurité dans toutes les circonstances, et permettant au personnel de sauvetage de travailler pendant une heure au moins dans une atmosphère irrespirable.

« Si ces essais ne sont pas encore terminés, cela tient surtout à ce que, pour tous les appareils mis en expérience, la nécessité de perfectionnements s'est manifestée. On poursuit en ce moment des expériences comparatives entre le dræger à casque et le pneumatogène.

« Une commission spéciale a été instituée: elle doit fournir ses propositions vers le 1er octobre 1906. »

La commission rappelle enfin que l'emploi des appareils respiratoires allemands, dans le sauvetage de Courrières, a causé la mort d'un sauveteur: le premier essai de ces appareils en France n'a donc pas été heureux.

En somme, d'une part, on ne sait pas encore bien les services réels qu'ont pu rendre les nouveaux appareils; on sait les trop nombreux accidents que leur emploi a provoqués. D'autre part, il est impossible de faire un choix entre les appareils actuellement connus ou préconisés; tous paraissent présenter, dans leurs dispositions présentes, des inconvénients sérieux.

On ne peut cependant pas méconnaître l'utilité, principalement morale, des appareils respiratoires; il est certain qu'à Courrières, et tout récemment à Reden, ils ont donné confiance aux sauveteurs opérant dans les conditions ordinaires et leur ont permis de s'aventurer dans les galeries où ils auraient sans doute hésité à pénétrer s'ils n'avaient pu compter sur des secours immédiats en cas de défaillance.

On voit enfin, par les quelques citations faites plus haut et qu'il serait aisé de multiplier, ce qu'il faut penser de l'assertion, émanant en réalité d'un subalterne sans aucune autorité, mais accueillie avec beaucoup trop de faveur dans le public, d'après laquelle les mines françaises seraient en retard de cinquante ans dans l'organisation du sauvetage. La vérité est tout autre: c'est en France surtout que les

Digitized by Google

appareils respiratoires ont été inventés et expérimentés, et ce n'est que depuis une dizaine d'années au plus que les mines étrangères, à la suite de catastrophes tristement célèbres, ont repris ces appareils en y introduisant les perfectionnements fournis par les progrès de la science et de l'industrie: elles n'ont pas la témérité de penser qu'elles soient arrivées, tant s'en faut, à la perfection dans cette difficile question.

III

PROPOSITIONS DE LA COMMISSION

Certaines questions, lorsqu'elles sont posées devant l'opinion publique, ne sont susceptibles que d'une solution. Telle est, depuis la catastrophe de Courrières, la question des appareils respiratoires. Elle ne peut être examinée à un point de vue purement objectif et la commission ne s'est pas sentie libre de peser uniquement les avantages et les inconvénients de l'emploi des appareils respiratoires dans les mines. Elle reconnaît que, le jour où il se produira dans une mine française un nouvel accident grave, avec un sauvetage difficile à exécuter, l'opinion publique ne comprendrait pas les motifs purement techniques qui auraient pu engager aujourd'hui la commission à proposer à l'administration, soit de s'abstenir de toute intervention, soit d'ajourner la solution jusqu'à ce que l'expérience se soit prononcée plus complètement pour ou contre les appareils actuellement en usage ou en essai dans d'autres pays. En conséquence, et, d'une part, parce qu'il est impossible d'affirmer que les appareils respiratoires portatifs ne peuvent, même dans leur état actuel, rendre aucun service appréciable dans un sauvetage, ne fût-ce que pour donner confiance aux sauveteurs, d'autre part parce que un essai de ces appareils suivi en France contribuera sans aucun doute à y introduire des perfectionnements sérieux, la commission estime que les mines françaises doivent se mettre en mesure de les utiliser, le cas échéant. L'expérience du passé prouve, d'ailleurs, que de simples recommandations administratives n'ont pas toujours une suffisante efficacité. Il paraît préférable, lorsque l'administration estime une mesure nécessaire, qu'elle ne se borne pas à la demander, mais qu'elle l'impose aux exploitants, et accepte ainsi la plénitude de la responsabilité qui lui incombe. En agissant ainsi, elle imitera l'Autriche qui a prescrit l'organisation, dans toutes les fosses grisouteuses, de postes de sauvetage avec matériel approprié; la Russie, où existe depuis 1902 un règlement administratif analogue, et enfin le district de Breslau en Allemagne; elle devancera au contraire les autres pays, la Westphalie notamment, où n'existent encore que des organisations de sauvetage privées, non obligatoires, la Belgique et l'Angleterre, où aucun règlement n'est intervenu sur la question.

La commission a constaté tout d'abord que l'article 15 du décret du 3 janvier 1843 avait donné sans conteste possible le pouvoir réglementaire au ministre pour la détermination des médicaments et des moyens de secours à entretenir sur les mines, « dans la proportion du nombre d'ouvriers et de l'étendue de l'exploitation » et que les termes mêmes, que je souligne, lui traçaient en quelque sorte le programme le plus sage pour les propositions qu'elle est appelée à formuler.

La commission a pensé, en effet, qu'il serait prématuré de vouloir imposer l'emploi d'appareils respiratoires aux petites mines, si nombreuses en France, qui n'occupent qu'un nombre restreint d'ouvriers et où des appareils nécessairement délicats à entretenir risqueraient de ne pas être toujours en parfait état de service et pourraient, par suite, être, au jour où l'on voudrait y recourir, plus dangereux qu'utiles. Elle propose, en conséquence, de ne réglementer, au point de vue spécial des appareils respiratoires, que les sièges d'extraction qui occupent simultanément, au poste le plus chargé, plus de cent ouvriers au fond, et de dispenser expressément de l'application du règlement les sièges d'extraction où le poste le plus chargé comprend moins de cent un ouvriers, en tempérant toutefois ce que cette dispense complète pourrait avoir de trop absolu par une réserve permettant au ministre d'imposer des mesures spéciales à ceux de ces sièges où des circonstances particulières justifieront un régime plus sévère.

Digitized by Google

Le principe général pour la commission estime qu'il y a lieu de faire une distinction entre les mines de combustible, dont on connaît les dangers spéciaux, et les autres mines où, sauf quelques exceptions dues à des dégagements de grisou, l'on ne voit guère de cas pouvant motiver l'emploi des appareils respiratoires, autres que les incendies de boisages, de fourrages, de matériaux combustibles quelconques approvisionnés dans la mine. Elle admet (art. 3) que dans ces dernières mines, le nombre des appareils respiratoires soit réduit à deux par siège d'extraction.

Pour les mines de combustibles, l'organisation qui lui a semblé la plus rationnelle est la suivante: chaque siège d'extraction disposerait de deux appareils au moins et serait rattaché à un poste central capable de lui assurer rapidement tous les secours nécessaires. Mais l'installation de ce poste central, spécial à une compagnie de mines ou à une partie des mines d'une même compagnie — ou bien commun à plusieurs mines — ne serait pas obligatoire. Les sièges d'extraction qui préféreraient, pour un motif quelconque, rester isolés, seraient libres de le faire: ils devraient alors disposer de deux appareils au moins pour les deux cents premiers ouvriers du poste le plus chargé, plus un appareil pour deux cents ouvriers en sus jusqu'à un maximum de six appareils que, dans l'état actuel, il ne semble pas nécessaire de dépasser et qui, avec la proportion indiquée, ne sera atteint que tout à fait exceptionnellement.

La commission, après avoir adopté le siège d'extraction comme représentant mieux que tout autre groupement l'ensemble des travaux directement solidaires les uns des autres, qu'il y avait lieu de prendre pour base de la réglementation, s'est demandé si elle devait essayer de définir le siège d'extraction, par exemple en indiquant qu'un siège peut comprendre un ou plusieurs puits d'extraction connexes, un ou plusieurs puits d'aérage et, dans les mines exploitées par galeries, une ou plusieurs galeries reliées les unes aux autres par des communications jouant un rôle normal dans l'exploitation. Elle a pensé qu'il était plus sage de s'abstenir et de laisser à l'administration et aux ingénieurs le soin d'interpréter, dans chaque espèce, le mot générique de siège d'extraction.

Elle a pensé en outre que, dans une matière si nouvelle, il convenait que le ministre se réservât (art. 4) le droit, dans les cas particuliers dont il sera juge, de décider, que plusieurs sièges d'extraction voisins seront, au point de vue du nombre des appareils, considérés comme n'en constituant qu'un seul. Dans certaines régions, on confond volontiers, en leur attribuant le même sens, les mots de siège et de puits d'extraction; ailleurs le siège a un sens notablement plus compréhensif que celui de puits. Le pouvoir de décision que nous proposons au ministre de se réserver lui permettra d'établir une certaine unité et aussi de proportionner, dans une juste mesure, la charge nouvelle imposée aux exploitants aux besoins réels de la sécurité.

Le projet d'arrêté trace, dans ses articles 5, 6 et 7 les règles essentielles d'organisation des postes centraux de secours. Le fonctionnement et la circonscription de chacun d'eux sont déterminés par le ministre des travaux publics, sur la proposition des intéressés. Ici encore, la commission a pensé que le ministre ne devait pas se lier d'avance les mains; des organisations très diverses pourront être proposées, comme le font prévoir les rapports des ingénieurs des mines en réponse à la circulaire ministérielle du 4 mai 1906. Le ministre appréciera ces propositions, auxquelles il serait prématuré de vouloir imposer d'avance un cadre uniforme.

Toutefois, comme il faut que les exploitants puissent se faire une idée de ce qu'on leur demandera, l'article 5 prévoit que chaque poste central devra disposer d'un nombre d'appareils au moins égal à celui qui correspondrait au siège d'extraction le plus important de la circonscription, s'il restait isolé, sans que ce nombre puisse descendre au-dessous de un pour mille du total des ouvriers occupés souterrainement dans les mines affiliées. Mais comme cette dernière proportion donnerait, pour le Pas-de-Calais, s'il veut constituer un seul poste central, le nombre très exagéré de soixante appareils, l'article 5 prévoit qu'aucun poste central ne sera tenu de posséder plus de vingt appareils.

En formulant ces propositions, la commission croit s'être tenue dans une juste

Digitized by Google

mesure. Le nombre d'appareils exigé pour le poste central est suffisant parce que chaque siège affilié aura en outre, sur place, deux appareils au moins et qu'en cas de sinistre tous les appareils d'un bassin pourront rapidement converger vers la fosse sinistrée. D'autre part, les nombres proposés n'ont rien d'excessif. Au cas où des compagnies comme Lens ou Anzin, occupant 10.000 ouvriers environ au fond, voudraient installer des postes centraux leur appartenant en propre, ces postes devraient être pourvus chacun de dix appareils. Avec les vingt ou trente appareils dont les compagnies précitées auraient à doter leurs fosses, plus ou moins groupées d'après l'article 4, elles seraient assujetties, au total, à l'installation de trente ou quarante appareils. Encore pourraient-elles réduire ce nombre de quelques unités en s'associant à des mines voisines pour le poste central et, enfin, il leur resterait la ressource de solliciter éventuellement des dérogations.

L'article 6 du projet stipule que le poste central, placé sous la direction d'un ingénieur ou inspecteur compétent, doit disposer d'une équipe de sauveteurs exercés. La commission a dû reconnaître que le recrutement de cette équipe, formée d'hommes de choix travaillant habituellement dans la mine la plus voisine du poste central, serait difficile si l'on demandait un nombre élevé de sauveteurs. Elle propose un nombre égal à celui des appareils obligatoires en vertu de l'article 5, mais avec un minimum de dix sauveteurs, de telle sorte que l'équipe du poste central comprendra, suivant les postes, de dix à vingt sauveteurs. Le poste doit être en mesure d'envoyer des secours aux sièges affiliés dans le délai qu'indiquera le règlement approuvé par le ministre. Il n'a pas paru à la commission qu'il fût utile de préciser d'ores et déjà ce que devra être ce délai.

La commission s'est demandé s'il conviendrait de prévoir, pour donner plus d'efficacité aux secours, que tous les appareils existant dans les sièges dépendant d'un même poste central seraient du type adopté pour ce poste central. Elle a écarté cette disposition qui empêcherait tout progrès, mais a inséré à l'article 6 une disposition d'après laquelle les sauveteurs du poste central doivent être familiarisés avec l'emploi de tous les appareils respiratoires de sauvetage en usage dans les mines affiliées. Il sera facile aux intéressés d'assurer l'exécution de cette disposition, qui permettra d'établir entre les divers types d'intéressantes comparaisons.

L'article 7 précise les conditions du retrait éventuel de l'approbation d'un poste central; l'autorisation serait retirée si, après une mise en demeure, le poste ne faisait pas disparaître les défectuosités reconnues dans son fonctionnement.

Les articles 8 et 9 règlent de même, dans une juste mesure, les conditions de conservation, d'essai et d'emploi des appareils approvisionnés sur chaque siège d'extraction. Les sauveteurs locaux, désignés d'avance en nombre au moins double de celui des appareils, avec minimum de huit, doivent, ce que l'on ne peut exiger de l'équipe centrale, avoir une connaissance complète de la mine et être, par suite, capables d'y circuler sans guide. Et, comme un sauvetage ne peut se faire sans direction, le quart au moins du total des employés du service du fond doit être capable de se servir des appareils. Quant aux sauveteurs proprement dits, le règlement prévoit qu'ils seront, autant que possible, répartis entre les divers postes, de manière à n'être pas compromis tous à la fois dans un même accident.

Il a paru à la commission que, s'il convenait de faire intervenir l'administration centrale dans l'organisation des postes centraux, il suffisait au contraire pour les postes locaux, sous réserve de l'observation des conditions réglementaires, d'une entente entre l'exploitant et les ingénieurs des mines; on a prévu, en conséquence, pour l'organisation et le fonctionnement de ces dépôts locaux, une simple consigne communiquée aux ingénieurs des mines. Ceux-ci auront, par suite, sous leur responsabilité, à apprécier en première instance ce que l'on doit entendre par siège d'extraction. Le ministre ayant, en vertu de l'article 4, pouvoir pour décider que plusieurs sièges voisins seront considérés comme n'en constituant qu'un seul pour la détermination du nombre des appareils approvisionnés sur place, aura à plus forte raison et, d'ailleurs, en vertu même de son autorité hiérarchique, qualité pour délimiter, en cas de dissentiment, le siège d'extraction ou pour ramener les ingénieurs qui interpréteraient mal cette expression à une plus saine notion des choses.

Digitized by Google

En résumé, l'organisation que prévoit la commission pour les bassins houillers les plus importants peut se résumer comme suit: Chaque siège d'extraction, ce mot étant entendu le cas échéant avec les atténuations autorisées par l'article 4, disposera sur place d'un minimum de deux appareils et de huit sauveteurs connaissant parfaitement les travaux. En cas de sinistre, ces deux appareils avec les sauveteurs locaux et des employés en nombre suffisant pourront, dans un délai très court, être transportés sur place. Peu après arriveront à leur aide les sauveteurs des sièges voisins, puis, dans un délai un peu plus long, mais raisonnable encore, ceux du poste central, auquel le siège sera affilié. Guidées par les sauveteurs ou les employés exercés du siège sinistré, les équipes de sauvetage des autres sièges et du poste central pourront, on peut l'espérer, parvenir jusqu'aux victimes, sauver celles qui n'auront pas péri sur le coup, effectuer dans la mine les travaux les plus urgents pour le rétablissement ou le maintien de l'aérage, relever enfin sans perte de temps les cadavres des victimes avant que ce relèvement soit devenu trop difficile.

Les mines de combustible qui ne voudront ou ne pourront se rattacher à un poste central auront à équiper individuellement chacun de leurs sièges en le munissant d'un nombre d'appareils variant de 2 à 6, suivant l'importance du siège et d'un nombre de sauveteurs double du nombre des appareils, avec minimum de huit: il va sans dire qu'elles auront toute liberté pour dépasser les minima prévus.

Les autres mines pourront se contenter de deux appareils et de huit sauveteurs exercés par siège d'extraction; ce sera vraisemblablement surtout pour ces « autres mines », en tant que chaque siège y occupera simultanément plus de cent ouvriers au fond, au poste le plus chargé, que le ministre sera amené à user largement du pouvoir d'appréciation que l'article 4 lui réserve expressément, ou même du droit d'autoriser des dérogations plus complètes. Le danger y est assurément beaucoup moindre que dans les mines de combustible.

Un dernier article du projet d'arrêté préparé par la commission fixe à un an, à partir de la publication au *Journal officiel*, le délai accordé aux mines pour l'application intégrale des nouvelles prescriptions. L'enquête à laquelle les ingénieurs des mines ont procédé en exécution de la circulaire ministérielle du 4 mai 1906 a montré que, partout, les compagnies minières n'attendent que la décision de l'administration pour faire ce qui leur sera indiqué. Mais il faudra un délai raisonnable pour que les constructeurs puissent exécuter les commandes d'appareils que les mines seront amenées à leur faire. La commission s'était demandé si l'administration ne devrait pas, comme elle l'a fait en d'autres matières, pour les lampes de sûreté, par exemple, comme on l'a fait en Autriche, énumérer nominativement les appareils lui paraissant pouvoir être utilisés. Après discussion, elle s'est décidée pour la négative et propose de définir simplement ces appareils comme devant permettre de séjourner une heure au moins dans une atmosphère irrespirable. C'est moins que ce que demande, en théorie au moins, le règlement autrichien qui exige des appareils « permettant un usage assuré d'une heure au moins » (et non, comme on l'a dit à tort [1], un séjour d'une heure) dans une atmosphère viciée. Il est vrai qu'en pratique, il ne paraît pas démontré que les appareils admis en Autriche permettent un travail un peu intense d'une durée d'une heure; la consommation d'oxygène varie, en effet, presque dans la proportion de un à dix suivant l'intensité du travail, bien que tous les constructeurs indiquent dans leurs prospectus une variation moindre.

On ne peut espérer, et c'est là un des points faibles des appareils respiratoires portatifs actuels, qu'aucun de ces appareils permette un travail continu un peu long; avec un appareil construit en vue d'un séjour d'une heure dans une atmosphère irrespirable, on pourra sans doute effectuer un travail de 30 ou 40 minutes, suffisant dans beaucoup de cas pour ramener une victime dans une atmosphère respirable, pour aller ouvrir ou fermer une porte d'aérage, ou fixer une couverture destinée à diriger le courant d'air, pour aller explorer une galerie sur quelques centaines de mètres; il serait illusoire de compter sur des résultats beaucoup plus

1. Voir notamment la note technique n° 30 du Comité central des Houillères de France.

Digitized by Google

importants. Comme le dit très justement M. WEISS dans son rapport de mission en Allemagne, on ne peut, avec d'aussi petits moyens, remédier aux effets des grandes catastrophes.

Aussi la commission s'est-elle décidée à terminer le projet d'arrêté qu'elle soumet au conseil général par une phrase qui, après fixation à un an du délai d'application prévoit encore que le ministre des travaux publics pourra autoriser des dérogations non seulement en ce qui concerne ce délai, mais aussi à l'une quelconque des dispositions de l'arrêté; cette addition a paru utile à la commission pour bien marquer dans quel esprit elle présente le projet d'arrêté ci-après.

Paris, le 15 mars 1907.

ARRÊTÉ CONCERNANT L'EMPLOI DES APPAREILS RESPIRATOIRES DANS LES MINES [1]

Le ministre des travaux publics, des postes et des télégraphes.

Vu l'article 15 du décret du 3 janvier 1813, ainsi conçu :

« Les exploitants seront tenus d'entretenir sur leurs établissements, dans la proportion du nombre d'ouvriers et de l'étendue de l'exploitation, les médicaments et les moyens de secours qui leur seront indiqués par le ministre..... et de se conformer à l'instruction réglementaire qui sera approuvée par lui à cet effet. »

Vu la loi du 21 avril 1810, modifiée par celle du 27 juillet 1880 ;

Sur la proposition du conseiller d'Etat directeur des routes, de la navigation et des mines,

Arrête :

ARTICLE PREMIER. — Les sièges d'extraction des mines de toute nature qui occupent simultanément, au poste le plus chargé, plus de cent ouvriers au fond, doivent être pourvus, conformément aux dispositions ci-après, d'appareils respiratoires portatifs, prêts à être immédiatement utilisés et permettant de séjourner une heure au moins dans une atmosphère irrespirable.

Ceux qui occupent simultanément au fond cent ouvriers en plus au poste le plus chargé sont dispensés de l'application du présent arrêté, sauf circonstances particulières à raison desquelles ils peuvent être astreints aux conditions spéciales que fixera le ministre.

ART. 2. — Dans les mines de combustible, le nombre des appareils est fixé comme suit:

Si, dans les conditions prévues à l'article 5, la mine possède un poste central de secours ou est affiliée à un poste central commun à plusieurs mines, le nombre des appareils peut être réduit à deux par siège d'extraction.

Dans le cas contraire, ce nombre ne peut être inférieur, pour chaque siège, à deux appareils pour les deux cents premiers ouvriers du fond du poste le plus chargé, plus un appareil pour deux cents ouvriers en sus, sans toutefois qu'aucun siège soit tenu de posséder plus de six appareils.

ART. 3. — Dans les mines autres que celles de combustibles, le nombre des appareils peut être réduit à deux par siège d'extraction.

ART. 4. — Le ministre des travaux publics peut décider que plusieurs sièges d'extraction voisins seront considérés, pour l'application des articles 2 et 3, comme n'en constituant qu'un seul.

ART. 5. — Le fonctionnement et la circonscription des postes centraux prévus à l'article 2 doivent avoir été approuvés par le ministre des travaux publics.

Chacun de ces postes doit être pouvu d'un nombre d'appareils au moins égal à celui qui correspondrait, d'après l'article 2, 3e alinéa, au siège d'extraction le plus important de la circonscription, sans que ce nombre puisse descendre au-dessous de 1 p. 1.000 du total des ouvriers occupés souterrainement dans les mines

1. *Journal officiel*. 18 avril 1907, page 2985.

Digitized by Google

affiliées. Toutefois aucun poste central n'est tenu de posséder plus de vingt appareils.

ART. 6. — Tout poste central de secours est placé sous la direction immédiate d'un ingénieur ou inspecteur familiarisé avec l'emploi des appareils. Il doit pouvoir disposer au moins de dix sauveteurs, dûment exercés ou, si le nombre des appareils prévu à l'article 5 dépasse dix, d'un nombre de sauveteurs dûment exercés au moins égal à ce nombre d'appareils, dans des conditions lui permettant d'envoyer aux sièges affiliés, dans les délais qu'indique le règlement approuvé par le ministre, le nombre de sauveteurs et d'appareils qui sera reconnu nécessaire.

Les sauveteurs du poste central doivent être familiarisés avec l'emploi de tous les appareils respiratoires de sauvetage en usage dans les mines affiliées.

ART. 7. — Tout poste central de secours, après avoir demandé et obtenu l'approbation prévue à l'article 5, est tenu de déférer aux mises en demeure qui peuvent lui être adressées par le ministre des travaux publics en vue de faire disparaître les défectuosités reconnues dans son fonctionnement; s'il ne se conforme pas à ces mises en demeure dans le délai imparti, l'approbation peut lui être retirée; avis de la décision est donné aux mines affiliées, pour qu'elles aient à se conformer individuellement aux prescriptions de l'article 2, 3e alinéa.

ART. 8. — Les appareils approvisionnés sur chaque siège d'extraction doivent être conservés dans un dépôt superficiel ou souterrain, disposé de manière à ce que les appareils puissent être amenés rapidement sur le lieu d'un sinistre. Ils sont confiés à la garde d'un employé spécial.

Les conditions d'installation et de fonctionnement du dépôt sont déterminées par une consigne communiquée aux ingénieurs des mines.

ART. 9. — Le maniement et l'emploi des appareils de chacun des dépôts visés à l'article précédent sont confiés à des ouvriers ou employés de choix, spécialement désignés, ayant une connaissance complète de la mine, capables d'y circuler sans guide, et familiarisés, par des exercices méthodiquement renouvelés, avec l'emploi des appareils.

Le nombre de ces ouvriers ou employés doit être au moins double de celui des appareils, sans pouvoir descendre au-dessous de huit par siège d'extraction soumis au présent règlement. Ils sont répartis, autant que possible, en nombre égal entre les divers postes de l'exploitation. Ils doivent habiter le plus près possible des travaux; leurs noms et adresses sont portés sur un registre spécial.

Le quart au moins de tous les employés attachés directement aux travaux souterrains du siège d'extraction doivent être capables de concourir aux travaux de sauvetage en utilisant les appareils respiratoires.

La consigne prévue à l'article 8 fixe les conditions de conservation, d'essai et d'emploi des appareils, ainsi que celles des exercices auxquels sont assujettis les ouvriers et employés appelés à en faire éventuellement usage.

ART. 10. — Les ingénieurs et contrôleurs des mines surveillent, dans leurs tournées, l'application des dispositions du présent arrêté; ils provoquent toutes les dispositions complémentaires qui peuvent être jugées opportunes, sans préjudice, s'il y a lieu, de l'application des articles 93 et suivants de la loi du 21 avril 1810.

ART. 11. — Le présent arrêté devra être intégralement appliqué dans le délai d'un an à partir de sa publication au *Journal officiel*, à moins de dérogations autorisées par le ministre des travaux publics à quelqu'une des dispositions qu'il prévoit.

Paris, le 15 avril 1907. Louis BARTHOU.

RAPPORT DE LA COMMISSION DE SAUVETAGE DU DISTRICT DU NORD

PAR M. DE CHAMBURE,
Ingénieur aux mines de Lens.
Secrétaire de la Commission.

Le dossier rassemblé par les soins de la Commission de sauvetage, instituée par le bureau de ce district, comprend notamment :

Digitized by Google

Une note descriptive sur les appareils portatifs capables de protéger l'ouvrier contre l'inhalation des gaz irrespirables, et sur les appareils à tuyaux.

Des traductions de règlements étrangers.

Une note de la Compagnie de Courrières, sur l'entraînement et l'emploi des équipes de sauveteurs; sur le fonctionnement des appareils DRAËGER et SCHAMROCK.

Un rapport sur le voyage effectué en Autriche et en Allemagne par trois des membres de la Commission. En cette circonstance, nous avons eu l'avantage, ainsi que les ingénieurs désignés par le Comité central des Houillères, d'accompagner M. WEISS au cours de sa deuxième mission.

Nous ne saurions trop le remercier ici de nous avoir, non seulement facilité la visite des installations les plus caractéristiques, mais aussi de nous avoir fait connaître les statistiques officielles fournies sur l'emploi des appareils respiratoires.

Votre Commission, Messieurs, ne se fait aucune illusion sur les avantages que l'on peut actuellement retirer de cet emploi. Après la catastrophe de Courrières, des équipes de sauveteurs de premier choix, parfaitement entraînées, parfaitement commandées, et dont l'amour propre était exalté au plus haut point, ne sont parvenues à exécuter que des opérations généralement praticables sans appareils : progresser dans les voies par longueurs successives de 20 mètres; s'arrêter pour examiner avec la lampe et à l'aide des souris, l'état de l'atmosphère; placer des portes ou des couvertes d'aérage, enlever des cadavres; surveiller les points réputés dangereux que l'on avait reliés téléphoniquement à l'accrochage. Au feu: arroser le foyer, changer des lances; établir un barrage provisoire; faire des prises d'essai dans les retours d'air.

Après la remonte des rescapés, des reconnaissances hardies furent poussées dans toutes les directions, et c'est dans ces circonstances que le sauveteur EYERLÉ trouva la mort.

Mais nous avons admis, dès l'abord que les mines françaises devaient se munir d'appareils, et nous nous sommes efforcés de rechercher les circonstances pour ainsi dire normales d'exploitation, dans lesquelles il paraîtrait indiqué d'en faire usage, dans l'espoir qu'un usage fréquent conduirait à les perfectionner.

Bref, nous avons donné tort à l'ouvrier de Courrières qui, recevant la lance d'arrosage des mains du sauveteur allemand, plaçait son casque en lieu sûr et risquait le mal de tête.

Pour l'organisation de ces moyens de secours immédiat, il n'y a pas lieu de faire de distinction entre les mines, car, si toutes ne courent pas, au même degré, le risque d'une explosion, aucune ne peut être considérée comme à l'abri de tout accident par asphyxie.

En effet, les dépôts de bois, la paille, les écuries, les salles de machines au fond, les bâtiments à la surface, peuvent donner lieu à des feux.

L'échauffement progressif d'un stock de charbon n'éveillera pas toujours, en temps utile, l'attention d'un odorat mal exercé; le fléau agissant par surprise, il sera immédiatement nécessaire d'ouvrir une porte, de clouer une toile, de ramener le personnel en arrière. Des ouvriers seront incommodés, soit par des fumées d'explosifs, notamment pendant le creusement de bures pris en montant, soit par les gaz de travaux abandonnés.

Dans une mine du Pas-de-Calais, un jeune homme, croyant raccourcir son chemin, a trouvé la mort en s'engageant dans un vieux treuil, fermé par le bas. Tombé dans l'acide carbonique, il ne put être relevé qu'au bout de cinq heures; on dut, en effet, déboucher le pied du treuil avant d'y pénétrer. Peut-être avec des appareils serait-on également arrivé trop tard? Cependant, on nous a cité le cas d'un porion rappelé à la vie après être resté inanimé pendant trois heures dans un montage dont l'air était vicié par le grisou.

D'autre part, chaque siège d'extraction possède généralement un local où les blessés reçoivent les premiers soins; et, règlementairement, des engins destinés à leur transport, tant souterrainement qu'au jour. Ce local, susceptible d'être chauffé et éclairé, dispose d'eau chaude et d'eau froide, de gouttières, d'attelles, de bandes, ouate, antiseptiques et médicaments divers. Des affiches et des conférences instrui-

Digitized by Google

sent des premiers soins à donner avant l'arrivée du médecin. Certaines compagnies mettent à la disposition de leurs ouvriers, à proximité des chantiers, des pansements individuels. Nous avons même quelques salles d'opérations dont le confortable ne le cède en rien à celui des installations allemandes de Zollern et de Schamrock. Il importe, en effet, de prendre des mesures pour que, en toutes circonstances, les premiers secours soient efficacement et rapidement donnés.

Votre commission estime que chaque siège d'extraction pourrait utilement compléter cette organisation par l'adjonction de deux appareils portatifs de sauvetage destinés à fournir un secours immédiat, auxquels nécessairement seraient joints des cornes ou criquets d'appel, des lampes électriques, des lunettes contre les fumées; un appareil pour inhalation d'oxygène.

En Autriche, chaque accrochage dispose de deux appareils. Ils sont destinés à permettre la fermeture des portes en fer, isolant le puits en cas d'incendie. Les revêtements de nos puits sont incombustibles ou humides, les goyots vont disparaître; pareille éventualité n'est donc pas à redouter.

Si le chef d'exploitation juge qu'un travail est susceptible de devenir dangereux, par exemple, l'avancement d'un chantier de reconnaissance dans un gisement sujet à des dégagements instantanés, l'ouverture de barrages, la reprise d'anciens quartiers, il fera descendre les appareils au fond. Et le personnel, tout en prenant les mesures de prudence antérieurement usitées, exécutera ces opérations avec une plus grande quiétude d'esprit. Au contraire, dans toutes autres circonstances, il importe que les appareils soient à l'abri des détériorations et éventuellement à la disposition des sauveteurs des autres postes; ils seraient donc en dépôt au jour.

Chambres de sauvetage. — Les chambres de sauvetage, aménagées au fond dans quelques gisements d'Autriche, n'ont pas encore été appelées à rendre des services. Le choix de leurs emplacements reste soumis à des considérations mal définies; on ne peut donc se prononcer sur leur utilité. Cependant, soit en période de sauvetage, notamment pour le rétablissement des retours d'air, soit pendant la lutte contre les feux, ou même aux premiers instants de la reprise d'anciens travaux envahis par les gaz, il peut être avantageux de ménager des espaces clos, alimentés par la conduite d'air comprimé. C'est ainsi qu'à Courrières pour faciliter la réparation de certaines voies « on pratiqua, tous les 200 mètres environ, dans « les parois, des culs-de-sac dont l'entrée était fermée par des couvertes, et au fond « desquels un robinet constamment ouvert donnait de l'air comprimé; une lampe « électrique y brillait. »

Travaux contre les feux. — Le règlement des arrondissements royaux et impériaux de Teplitz, Brüx, Koustan, Elbogen, Falkenau, contient des renseignements très intéressants sur les moyens de prévenir et de combattre les feux de mines, l'établissement des barrages, la reprise des travaux avec aérage complet, la reprise des travaux avec aérage réduit, en faisant usage des appareils respiratoires.

Actuellement, les meilleurs (j'allais dire les seuls) appareils de travail capables de protéger contre l'inhalation des gaz irrespirables sont les appareils à tuyaux. Aussi, s'efforce-t-on d'en généraliser l'emploi, même dans les galeries ravagées où la chute d'une pierre peut couper le tuyau, en plaçant sur le dos de l'ouvrier une bouteille d'oxygène comprimé dont il se servirait pour battre en retraite [1].

Il n'est nullement nécessaire de disposer immédiatement de ces engins. Si un incendie éclate inopinément, les appareils portatifs de secours immédiat, en dépôt au siège d'extraction, permettront de faire la reconnaissance et de prendre les mesures provisoires concernant l'aérage.

Toutefois, il convient de les recevoir sitôt le travail prescrit, les ouvriers commandés et les matériaux mis en route.

Organisation du service de sauvetage. — Le choix des sauveteurs, la surveillance de leur première instruction, leur entraînement dans la mine dont ils connaîtront les travaux et les dangers possibles, doivent incomber, semble-t-il à l'ingénieur de la fosse.

1. Voir planche nº 2.

Digitized by Google

Il importe, au contraire, que l'organisation générale de sauvetage, l'entretien de tous les appareils, le contrôle de leur état ainsi que celui de l'entraînement des équipes, dépendent d'une seule personne responsable.

On peut donc formuler les règles suivantes:

A.) En ce qui concerne les appareils de sauvetage. — Par groupement de concessions, ou par bassin, une installation centrale contiendrait une réserve d'appareils respiratoires et des accessoires de sauvetage (notamment un téléphone portatif) et aussi, éventuellement, les engins nécessaires à une lutte prolongée contre les feux.

L'entretien de cette installation et de tous les appareils de sauvetage serait confié à une personne responsable. Les appareils en service, ceux mis en dépôt au jour, à raison de deux par siège d'extraction, seraient vérifiés périodiquement, par exemple tous les trois mois, par un agent de la Centrale. Cette installation posséderait des moyens de transport rapides, elle serait reliée téléphoniquement avec toutes les concessions, et dans chaque siège, le fond le serait avec le jour.

Voici ce que dit la note de Courrières, sur l'emploi du téléphone :

« On l'installait à poste fixe au centre des travaux. Mais il sera préférable, « lorsque les sauveteurs auront encore à descendre, de les faire suivre par une « équipe posant rapidement un fil enroulé sur une bobine. Il faut, pour cet usage, « des appareils robustes et donnant très forts les sons qu'on leur transmet. La ligne « à simple fil suffit, les tuyaux de conduite constituent une excellente mise à la « terre. Les appareils téléphoniques employés, malgré toutes leurs imperfections, « ont énormément servi; en cas d'alerte, ils eussent averti rapidement, et, en tous « cas, ils ont permis d'assurer la continuité d'un service excessivement complexe « et varié. »

Au puits Schamrock I/II de Hibernia, mine à feu, le réseau téléphonique permanent a un développement de plus de six kilomètres.

B.) Equipes de sauveteurs. — Chaque siège d'extraction posséderait une équipe composée de quatre à six hommes, descendant dans la mine à des postes différents et qui, par leurs conditions de santé physique et morale, seraient aptes au service de sauvetage. Il est entendu que pour disposer en toutes circonstances d'une équipe complète, il importe d'exercer un plus grand nombre d'hommes, de façon à tenir compte des maladies, des absences et des défaillances possibles.

La moitié d'entre eux, au moins, devra connaître parfaitement la mine, et savoir s'y diriger au moyen d'un croquis levé sur les plans conservés au siège.

Jusqu'à complète instruction, cette équipe fera fréquemment usage (tous les quinze jours ou tous les mois) des appareils respiratoires, et se livrera à des exercices d'entraînement et d'assouplissement. Les sauveteurs recevraient, par exemple, d'abord des renseignements complets sur le fonctionnement des appareils, les défauts qu'ils peuvent présenter et les moyens d'y remédier ou de s'en apercevoir en temps utile. Avant d'en faire usage, ils vérifieraient l'état de chaque pièce et en effectueraient l'assemblage. Le porion, ou la personne chargée des exercices, ne ferait qu'une deuxième vérification. Le premier entraînement aurait lieu dans le carreau, ainsi que cela se pratique à Courrières: franchir une série de berlines mises bout à bout, monter à l'échelle, ramper sur une corde.

Puis, l'on ferait exécuter au fond les opérations suivantes : poser une couverte en un point désigné, dépendre une porte, transporter un camarade, pratiquer la respiration artificielle.

Enfin, il est absolument nécessaire que cette instruction se complète dans une atmosphère odorante ou irrespirable, dans laquelle le sauveteur ne pénétrera sans appréhension que par l'accoutumance. Encore, faut-il que cette atmosphère ne soit par toxique (deux accidents mortels ont eu lieu en Allemagne, dans des chambres à fumée); il serait avantageux de disposer de pots à feu dont la combustion ne donnerait pas trace d'oxyde de carbone ni de vapeurs azotées, et qu'il suffirait de brûler dans une salle quelconque. Si, périodiquement, par exemple tous les trois mois, ces exercices avaient lieu à la Centrale, il pourrait en être tenu procès-verbal; ainsi seraient vérifiés simultanément l'état des appareils et l'état des équipes. D'autre part, le service de la Centrale, chargé de l'organisation générale des secours, désignerait

Digitized by Google

nominativement et en double les personnes appelées à participer au sauvetage et aux opérations accessoires en cas d'accident.

Il reste une dernière question : c'est celle des appareils, sur laquelle je me contenterai de vous donner lecture des conclusions de votre Commission.

Appareils de sauvetage

La Commission de sauvetage se trouve documentée :

1° Sur les anciens Pneumatophores, avec lesquels 20 % des sauveteurs étaient incommodés, et qu'il importe d'écarter.

2° Sur les appareils à oxygène Draeger et Schamrock (détendeurs, injecteurs et régénérateurs), notamment :

Par la note manuscrite de Courrières (A 2-1) pages 6 à 10 ;

Par les expériences faites devant elle à Billy-Montigny, le 25 octobre 1906 ;

Par les statistiques d'accidents du Gouvernement allemand.

3° Sur le Pneumatogène Bamberger, type II, qui lui a été présenté à Vienne, chez Neupert Nachfolger (3 cartouches), dont une de retour ; adjonction d'une bouteille d'oxygène pour l'amorçage).

Par les essais qu'elle en a faits, et par l'opinion qu'elle a recueilli à l'Ecole des Mines de Bochum (A 1-4) où des expériences comparatives ont été poursuivies l'été dernier.

La Commission n'a pas, à l'heure actuelle, une connaissance suffisante des appareils à air comprimé ; les Vanginot, type de mine, commandés par quelques Compagnies n'étant pas livrés ; ni des appareils à air liquide, qui ne sont pas encore au point.

Cependant, la Commission estime pouvoir préconiser dès maintenant, sans plus attendre, un appareil portatif de secours immédiat. Parmi ceux qu'elle connaît, et dont aucun n'est sans défauts, elle préfère le Pneumatogène type II, sous réserve de la continuation des essais, la mise en service de cet appareil étant encore trop récente.

Le Pneumatogène est un appareil peu coûteux, d'entretien facile, ne comportant aucun organe mécanique susceptible de mauvais fonctionnement.

Les cartouches n'exigent pas la même surveillance que des bouteilles contenant un gaz dont il faut contrôler la pression périodiquement. Pas de détendeur à régler, pas de soupape à vérifier, pas d'injecteur susceptible d'introduire, dans la circulation de l'appareil, l'air extérieur de la mine (A a-1).

L'ouvrier, après avoir effectué l'assemblage des pièces, s'assure de l'étanchéité de l'appareil en soufflant par l'embouchure ; c'est la seule précaution à prendre.

Enfin, si l'appareil donne une température élevée, l'air est sec et reste respirable, comme nous avons pu le constater par les essais faits à Vienne.

Certaines Compagnies ont fait l'acquisition de Schamrock, de Draeger et de Vanginot.

Ces engins pourront constituer l'outillage provisoire des centrales, en attendant les résultats pratiques des Pneumatogènes et la mise au point des appareils à air liquide qui deviendront peut-être les appareils de l'avenir, en raison de leur poids, de leur durée d'action, de leur simplicité et de la suppression de toute réaction chimique.

BIBLIOGRAPHIE

Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et la falsification des denrées alimentaires pendant l'année 1905. Dr A.-J.-J. Vandevelde, directeur du Laboratoire de la ville de Gand, chimiste agréé par l'Etat pour l'analyse des denrées alimentaires. Avec la collaboration du Dr M. Henseval, Inspecteur chargé de la direction du Laboratoire du Service de Santé et de l'hygiène au Ministère de l'Agriculture. (6e année). In-8° de 120 pages.

Digitized by Google

Bruxelles, lib. F. VANBUGGENHOUDT, (1906).
(Extrait du « Bulletin de Surveillance de la fabrication et du commerce des denrées alimentaires » (Année 1906).

Nous signalons tout particulièrement à l'attention des chimistes des laboratoires municipaux, des pharmaciens et des chimistes-experts, l'intéressant répertoire bibliographique annuel concernant la composition, l'analyse et les falsifications des aliments.

Le fascicule de 1905 comprend 904 articles classés d'après un ordre méthodique, passant des généralités aux spécialités et numérotés de 1 à 904. Chaque article représente soit le titre d'un ouvrage soit le titre d'un travail paru dans un journal avec l'indication de l'éditeur ou du périodique dans lequel a été publié le mémoire et son analyse.

L'auteur a, en outre, à la suite des principaux articles, donné un résumé très succinct des matières traitées ou le principe des méthodes exposées.

Enfin, le Répertoire est terminé par un catalogue alphabétique d'auteurs et une liste des journaux cités dans cette monographie.

La collection de ces recueils annuels constitue une excellente source d'informations très complète, aussi indispensable aux laboratoires d'analyse qu'aux bibliothèques.

Dr A. G.

Etude biochimique de quelques bactériacées thermophiles, et de leur rôle dans la désintégration des matières organiques des eaux d'égout ; par P. BARDOU, pharmacien de 1re classe. Gr. in-8° de 122 pages. Lille, lib. L. DANEL (1906).

L'auteur s'est proposé d'étudier, dans cet opuscule, le phénomène de la thermobiose chez quelques bactériacées nouvelles ou mal connues et les actions biochimiques qui accompagnent chez elles ce mode d'existence.

Ses recherches se sont portées principalement sur quelques-unes des espèces bactériennes thermophiles qui vivent dans les fosses septiques, nouveau mode d'épuration des eaux d'égouts appliqué à la station expérimentale de l'épuration de La Madeleine, près de Lille.

Les bactéries qui pullulent dans ces fosses sont en nombre considérable à toutes les époques de l'année et elles y vivent à une température moyenne de 15°, et peuvent, cultivées à l'étuve, s'accommoder des hautes températures.

Ce travail débute par un court historique des études déjà faites sur les bactéries thermophiles.

L'auteur décrit les méthodes d'isolement, la technique des cultures et des colorations et les réactions biochimiques.

Vient ensuite l'étude de quelques-unes des bactéries thermophiles les plus fréquemment rencontrées dans les eaux des fosses septiques. Enfin, l'auteur décrit quatre nouvelles espèces de bacillus thermophilus qu'il a désignées par les lettres α, β, γ, δ, et en a étudié les caractères biologiques.

Dr GILLOT.

Cours élémentaire de Chimie, par A. JOANNIS, professeur à la Faculté des Sciences de Paris. In-8° de 872 pages. Paris, lib. Ch. Béranger (1906).

M. JOANNIS a conservé dans la 3e édition de son Cours de Chimie le plan primitif, à savoir une 1re partie comprenant les Généralités et Métalloïdes, la 2e, les métaux, la 3e, la chimie organique et la 4e, l'analyse chimique.

La publication de ces trois éditions successives dans un espace de neuf ans, montre tout le succès obtenu par les éditions précédentes. De plus, l'auteur a eu pour but de mettre son livre au courant des progrès de la chimie. Dans cet ordre d'idées nous signalerons en particulier les théories récentes sur la constitution de la matière telle qu'elle résulte des belles expériences de RAMSAY et SODDY ; le procédé de MEYER pour la détermination des densités de vapeur ; la méthode pour obtenir, par distillation fractionnée de l'air liquide, l'oxygène et l'azote purs ; enfin, les dernières recherches sur les gaz rares.

Comme on le voit, cette édition du cours de chimie de M. JOANNIS est aussi complète que possible et s'adresse comme les éditions antérieures, aux élèves du P. C. N., et aux élèves de pharmacie qui l'apprécient beaucoup.

Dr GILLOT.

La biochimie et les chlorophylles, par A. ETARD, professeur à l'École de physique et de chimie. In-18, 223 pages. Paris, lib. MASSON et Cie (1906).

Le livre de M. ETARD pourrait se passer d'une longue présentation, étant donnée la notoriété de ce savant biologiste.

Nous nous contenterons donc d'indiquer les grandes divisions de l'ouvrage qui renferme deux parties principales.

La première partie contient des considérations philosophiques sur la biologie à l'origine des êtres vivants. L'auteur qui a beaucoup lu, beaucoup vu et beaucoup réfléchi, expose ensuite, avec l'indication des sources qu'il a consultées, l'état de la question chlorophyllienne et ce qu'elle pourrait être avec des instruments plus perfectionnés.

Digitized by Google

Il passe en revue les différentes hypothèses sur la synthèse chimique qui a lieu au sein de la masse chlorophyllienne et les discute avec une rare compétence.

Dans la deuxième partie sont consignés les résultats des expériences personnelles de l'auteur. Après avoir indiqué les procédés d'extraction et la séparation des chlorophylles par les dissolvants tels que le sulfure de carbone, l'alcool et l'eau, il indique les différentes chlorophylles qu'il a isolées d'une série de plantes vertes, et il en donne la formule et la composition chimique qui varie avec chaque plante.

Dr GILLOT.

Epuration biologique intense des eaux résiduaires. Etude des applications du procédé dit « septic tank », avec fosse septique automatique et lits bactériens, par F. BAUCHER, pharmacien principal de la marine en retraite. In-8° de 61 pages. Paris, lib. VIGOT frères (1907).

L'auteur qui s'est déjà signalé par des recherches sur l'oxydation des matières organiques des eaux d'égout a choisi comme sujet d'étude l'intéressante question de l'épuration des eaux résiduaires qui préoccupe surtout les municipalités.

Pour ce travail, M. BAUCHER a trouvé à l'usine de démonstration par traitement bactérien établie à Clichy depuis 1902 par une Société d'épuration, une installation modèle qui lui a fourni tous les éléments indispensables pour l'étude chimique et bactériologique du procédé dit « des fosses septiques ».

L'auteur s'est appliqué dans la première partie de ce travail, à décrire le dispositif et le fonctionnement des « Septic tank », c'est-à-dire à en faire l'étude physique et mécanique.

Dans la seconde partie, qui contient la partie originale, l'auteur s'est efforcé d'établir les règles à adopter pour le contrôle scientifique du procédé, d'après la composition des eaux à épurer, en indiquant succinctement les méthodes d'analyses chimiques et bactériologiques les plus pratiques.

Dr A. GILLOT.

Précis d'analyse chimique, par E. FINK, 2e édition. Première partie. Analyse qualitative. In-16 de 174 pages. Paris, lib. GAUTHIER-VILLARS (1906).

L'analyse chimique est une branche de la chimie qui se développe incessamment ; le nombre de réactions et de réactifs permettant de caractériser les corps, d'en déterminer la pureté, la quantité et les falsifications, s'accroît tous les jours et il devient difficile au chimiste de faire un choix judicieux parmi toutes ces méthodes qui demandent à être vérifiées par la pratique avant de recevoir droit de cité.

Un ouvrage de chimie analytique a donc besoin d'être remanié de temps en temps et d'être tenu au courant du mouvement scientifique.

C'est à un travail de ce genre que s'est livré M. FINK en donnant une nouvelle édition de son petit livre d'analyse qualitative. L'ensemble a été heureusement refondu, modifié et rajeuni et même diminué sensiblement par la suppression de détails d'ordre secondaire. La lecture en est moins aride et bien plus facile pour les débutants par le rétablissement des noms des composés qui n'étaient désignés, dans la 1re édition, que par des formules quelquefois compliquées, pour lesquelles un cerevau peu habitué est obligé de faire constamment des efforts de mémoire pour mettre un nom sur ces formules.

Dr GILLOT.

Pratique des projections lumineuses, par G.-H. NIEWENGLOWSKI. Un volume broché illustré de nombreuses figures, 1 fr. Lib. H. DESFORGES, Paris (1906).

Mettre le premier venu à même, sinon de devenir du jour au lendemain un lanterniste expert, mais du moins de pouvoir aider un conférencier en dirigeant la partie « projection », et cela de façon à ce qu'aucune anicroche ne soit à redouter, donner aux lanternistes débutants et en particulier aux instituteurs, un guide aussi sûr qu'essentiellement précis et simple ; contribuer enfin à répandre l'enseignement « par les yeux » dont la vogue actuelle est si méritée, tel est le but qu'a poursuivi l'auteur, et l'on peut affirmer, sans crainte d'être démenti, qu'il l'a atteint dans ces pages où les conseils fourmillent, où l'on sent à chaque page percer l'expérience du vieux praticien. Depuis l'étude particulière de l'instrument principal : la lanterne, jusqu'à la manière d'organiser une séance, en passant par l'examen des diverses sources lumineuses (pétrole, acétylène, alcool, oxyhydrique, électricité, etc.) et la confection des vues, on sent l'idée dominante de ce volume, dépouillé des théories scientifiques pour rester vraiment « La Pratique des Projections lumineuses ».

ACH. D.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

PLANCHE n° 1

Appareils à tuyaux

Digitized by Google

APPAREILS A TUYAUX

Dans ces appareils, les organes respiratoires sont séparés du milieu ambiant par un masque ou par un casque. Un tuyau en caoutchouc fixé au masque, devant la bouche, amène de l'air frais qu'envoie un soufflet manœuvré à distance. Une soupape fixée au casque ou au masque laisse échapper l'air expiré.

Muni d'un appareil à tuyau, l'homme qui pénètre du milieu respirable dans le milieu irrespirable doit donc traîner derrière lui le tuyau en caoutchouc. Cela ne lui permet de dépasser guère 200 mètres, et encore en ligne droite, car, s'il fait un détour, le tuyau frotte contre les parois de la galerie et l'effort à la traction devient considérable en même temps que les risques de rompre le tuyau augmentent.

C'est le grand inconvénient des appareils à tuyaux qui, étant donnée leur grande simplicité, fonctionnent généralement d'une manière parfaite.

Casques à fumée. — Toutes espèces de masques ou de casques peuvent être utilisées avec les appareils à soufflets. On préconise beaucoup actuellement l'emploi de casques à large fenêtre en toile métallique extrêmement fine par laquelle s'échappe l'air expiré.

Tuyaux. — Les tuyaux sont ordinairement par tronçons de 20 mètres et d'un diamètre intérieur de 20 millimètres. Armés d'une spirale d'acier et d'un tissu très résistant ils pèsent 700 grammes par mètre.

Chaque tronçon de 20 mètres est muni à chacune de ses extrémités d'un raccord lisse (voyez figure 4) étudié de telle sorte qu'il ne puisse s'accrocher nulle part.

Soufflet-pompe. — Ces soufflets se construisent soit à simple, soit à double effet. Avec 6 coups par minute ils débitent régulièrement 100 litres d'air à une pression de 0 kgr. 200. Le poids d'un soufflet est d'environ 50 kilogrammes et son transport ne comporte aucun difficulté (voyez figure 3).

Digitized by Google

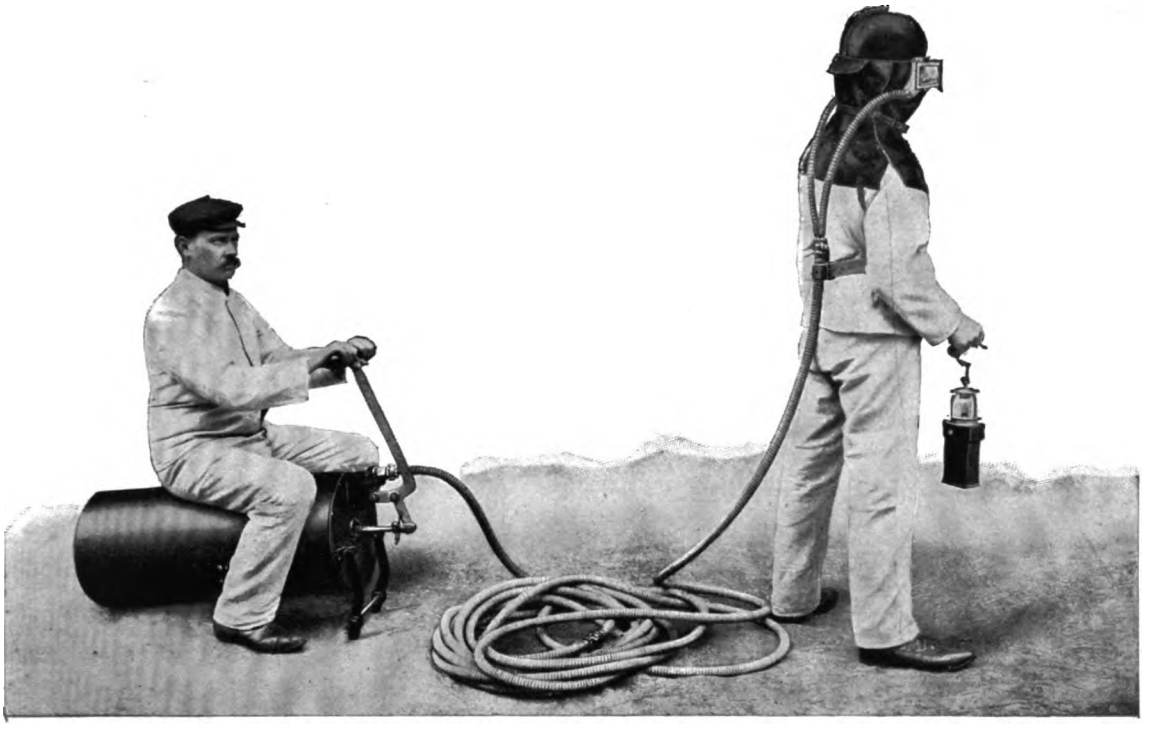


Fig. 1. — Appareil à tuyau avec casque à fumée.

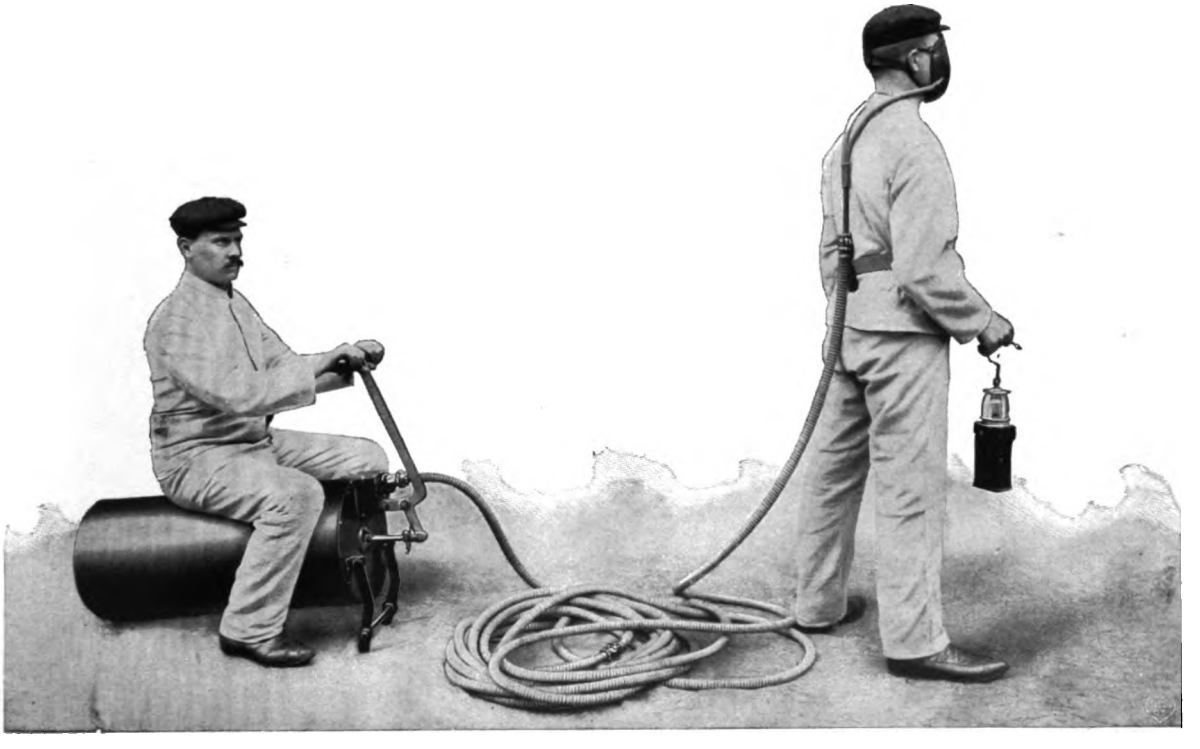


Fig. 2. — Appareil à tuyau avec masque.

Digitized by Google

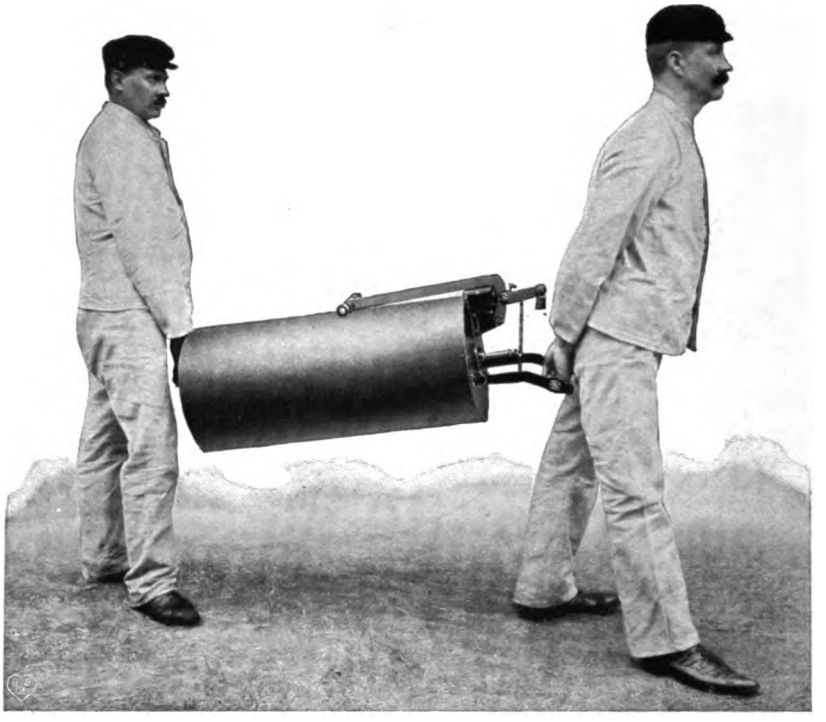


Fig. 3. — Transport du soufflet. Pour faciliter le portage, une poignée a été prévue sur chacun des fonds de l'appareil.

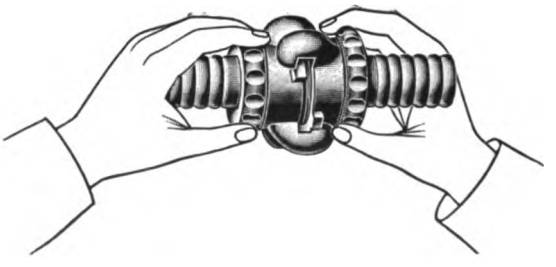


Fig. 4. — Détail du raccord fixé sur chacune des extrémités des tronçons de 20 mètres de tuyaux.

Digitized by Google

PLANCHE n° 2

Appareil à tuyaux avec dispositif de sécurité type Oxylithe.

BREVETE EN FRANCE S. G. D. G.

Digitized by Google

APPAREIL A TUYAU TYPE OXYLITHE

Casque. — Cet appareil représenté par les figures ci-contre se compose (fig. 1) d'un casque H, à large fenêtre de mica de 300 mm. de diamètre et d'un réservoir d'air, en caoutchouc L, formant collerette. Une ouverture K pouvant être facilement fermée et ouverte par la rotation d'un bouton permet de parler ou de recevoir des ordres. Le casque, qui ne pèse que 2 kgs, est fixé sur les épaules au moyen de chaînettes et de courroies, tandis qu'un tuyau Sch, sur lequel se raccorde la conduite générale d'air A (fig. 2), est fixé à une ceinture G.

Tuyaux. — Les tuyaux sont par tronçons de 20 mètres et d'un diamètre intérieur de 20 mm., armés d'une spirale d'acier et d'un tissu très résistant; ils pèsent 700 gr. le mètre. Chaque tronçon de 20 mètres est pourvu d'un raccord lisse étudié de telle sorte qu'il ne puisse s'accrocher nulle part.

Soufflet-pompe. — La pompe est à double effet. Avec 6 coups par minute, elle débite régulièrement 100 litres d'air avec une pression de 200 gr. indiquée par le manomètre M. — Poids, 50 kgs.

Appareil de sécurité (fig. 2 et 3). — Il est arrivé à maintes reprises que par une cause impossible à prévoir: éboulement, explosion, incendie subit, etc., le tuyau d'air a été rompu et le mineur asphyxié. Pour éviter cet accident, cet appareil est pourvu d'un tube d'oxygène comprimé avec détendeur de sûreté. Ce tube contient 240 à 300 l. d'oxygène, suivant qu'il est chargé à 120 ou 150 kgs et le détendeur est réglé pour débiter 10 litres par minutes.

Ce détendeur est étudié tout spécialement dans ce but et il est pourvu d'une dérivation, au cas où son fonctionnement laisserait à désirer.

La figure 3 en montre les détails:

Le détendeur h est réglé au moyen d'une vis .t avec étrier de butée u. La valve de dérivation k est reliée au moyen d'un tuyau flexible w à l'ajutage v, auquel s'adapte le tuyau d'écoulement. Si, par un hasard quelconque, le détendeur est obstrué, on ouvre le robinet k et l'oxygène s'écoule directement par la dérivation, sans passer par le détendeur.

Avec un débit de 10 litres, le tube de secours assure la respiration pendant 20 à 30 minutes. Un clapet de retenue fixé en A empêche l'oxygène de s'échapper par la conduite générale.

Digitized by Google

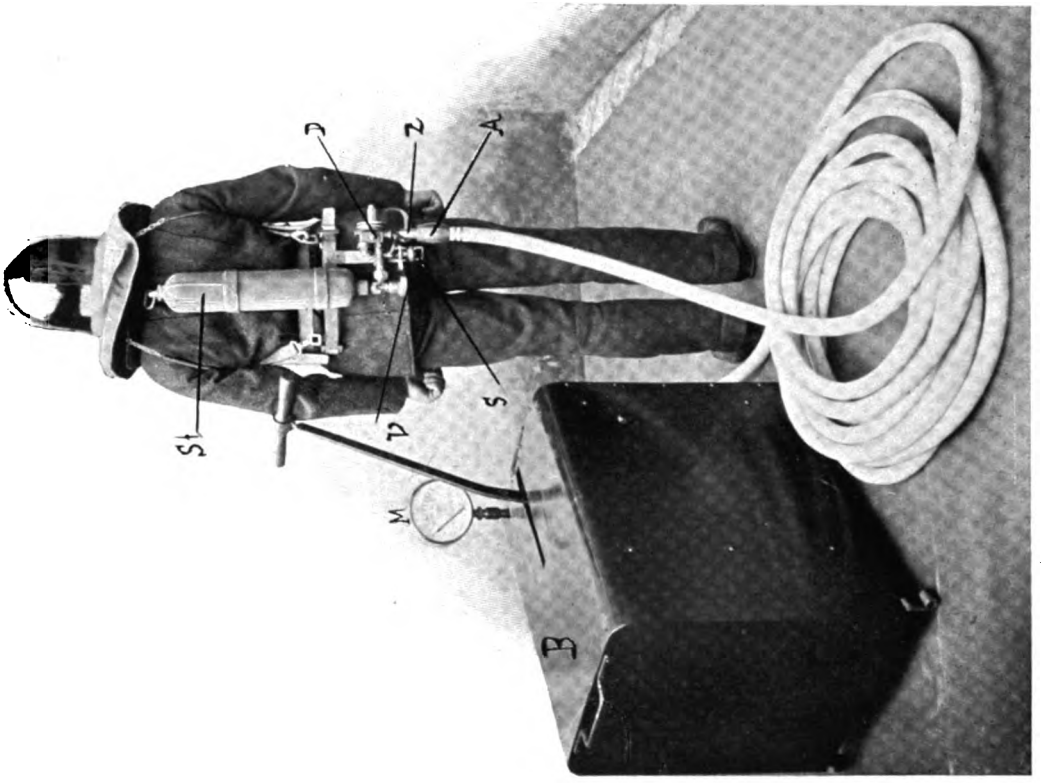


Fig. 2. — Appareil à tuyau avec dispositif de sécurité (type Oxylithe). Vue de dos.

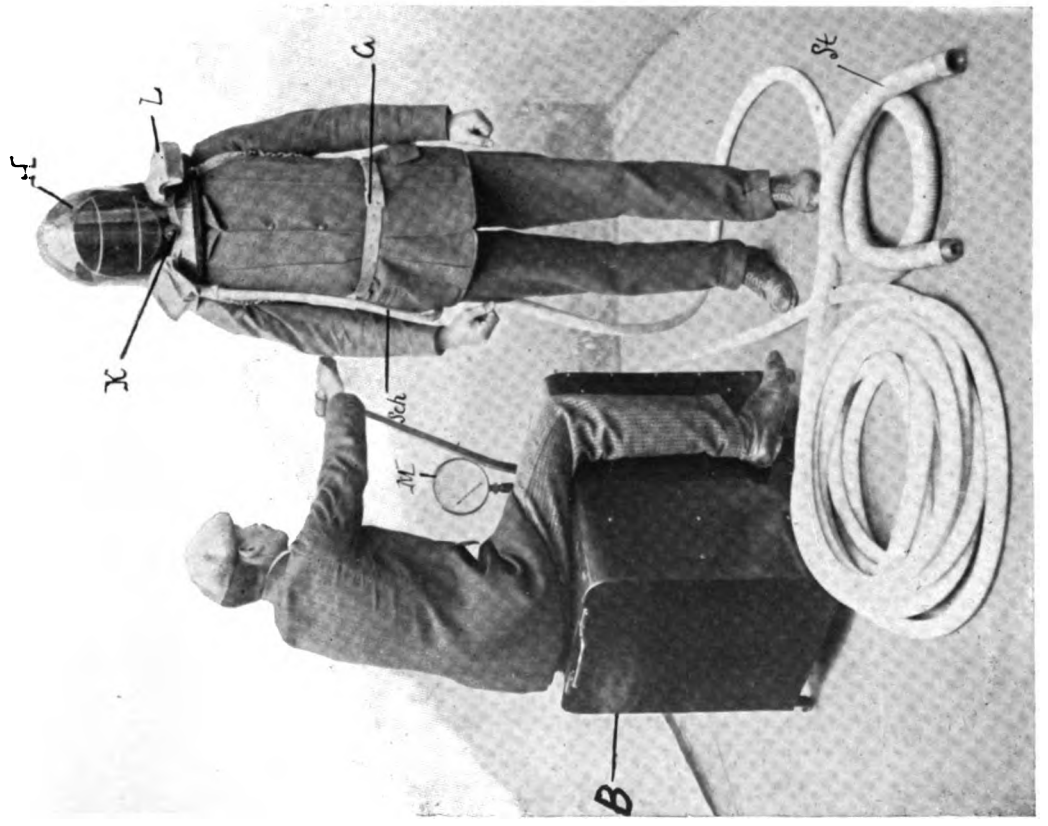


Fig. 1. — Appareil à tuyau avec dispositif de sécurité (type Oxylithe). Vue de face.

Digitized by Google

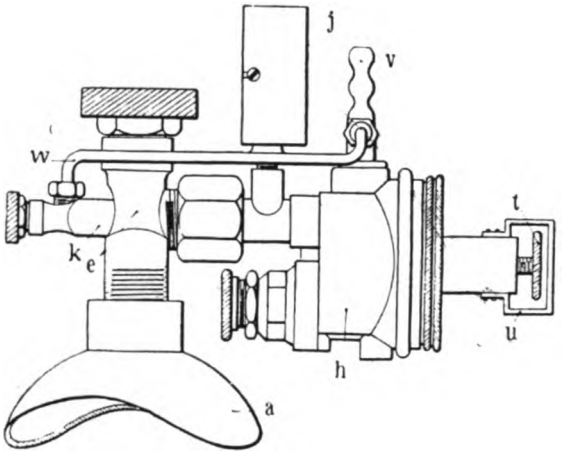


Fig. 3. — Détail du dispositif de sécurité. Détendeur à dérivation.

Digitized by Google

PLANCHE n° 3

Appareil à air comprimé type Oxylithe.

BREVETE EN FRANCE S. G. D. G.

Digitized by Google

APPAREIL A AIR COMPRIMÉ TYPE OXYLITHE

Description. — Cet appareil est particulièrement intéressant en ce qu'il comporte des dispositifs de sécurité pour assurer la respiration même en cas d'obstruction du détenteur.

L'appareil comprend une batterie de 4 bouteilles en acier, essayées à 300 atmosphères et contenant l'air respirable comprimé à 150 kgs [1]. Ces bouteilles sont montées sur une rampe tubulaire z, sur laquelle est disposé un robinet de prise d'air e.

Les réservoirs a, b, c, sont en communication directe avec ce robinet; le réservoir d, ou réservoir de secours, communique avec la rampe z par l'intermédiaire d'un robinet distinct f, pourvu ou non d'une tige de manœuvre g.

Le robinet de prise d'air e est relié par une conduite x à un détendeur h, et enfin au tube m conduisant l'air respirable au sac de caoutchouc formant collerette.

En cas d'obstruction du détendeur, un tube de dérivation x^1 permet, par la manœuvre du robinet k, d'envoyer l'air directement dans le tuyau m, sans passer par le détendeur [2].

Fonctionnement de l'appareil. — On commence par charger les bouteilles avec de l'air comprimé au moyen d'un compresseur ou au moyen de tubes d'air comprimé à 200 atmosphères. — Sous une pression normale de 150 atmosphères, avec une capacité de 1 l. 5 par bouteille, on peut emmagasiner environ 900 litres d'air.

On ajuste ensuite l'appaeil sur le corps de la personne qui doit s'en servir, en le fixant à l'aide des courroies passées dans les boucles 1, 2, 3, 4. L'embouchure n, en caoutchouc, se place dans la bouche, entre les lèvres et les gencives. Au départ, les robinets e et f étant fermés, on commence par ouvrir le robinet e. Lorsque l'ouvrier doit fournir un travail modéré, il dispose la manette ou bouton de réglage i de telle manière, que le débit soit de 10 litres à la minute, mais s'il doit fournir un travail fatigant, il règle le débit à 20 litres environ.

L'aspiration de l'air se produit par le tuyau p et la soupape q, la soupape s s'opposant à l'entrée des gaz irrespirables; pendant l'expiration, au contraire, la soupape q est fermée et la soupape s s'ouvre pour permettre l'échappement des gaz de la respiration. Le manomètre j permet à chaque instant de contrôler la quantité d'air restant dans les bouteilles.

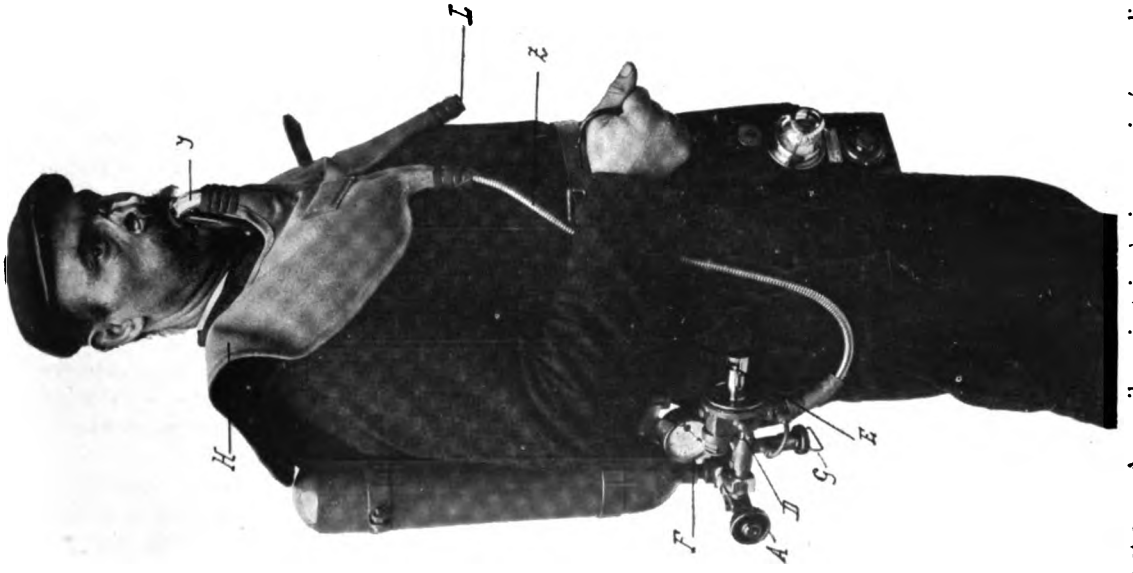
Lorsque les bouteilles a, b, c sont vides, on ouvre le robinet f pour consommer la réserve d'air de la bouteille de secours d. A ce moment, l'ouvrier doit songer à se retirer de l'enceinte irrespirable, la provision d'air qui reste dans la bouteille d lui laissant largement le temps de le faire.

Cet appareil, très robuste, présente donc toutes les garanties de sécurité. La durée de respiration permise par les 4 bouteilles est de 3/4 d'heure à 1 h. 1/2, suivant que le débit est de 20 ou 10 litres par minute.

1. Les bouteilles sont remplies d'air comprimé au moyen du petit compresseur décrit à la planche 8. L'opération est faite en quelques minutes.

2. Le détail du système de dérivation permettant de mettre le détendeur hors du circuit en cas d'obstruction de ce dernier, est décrit à la planche 2.

Digitized by Google



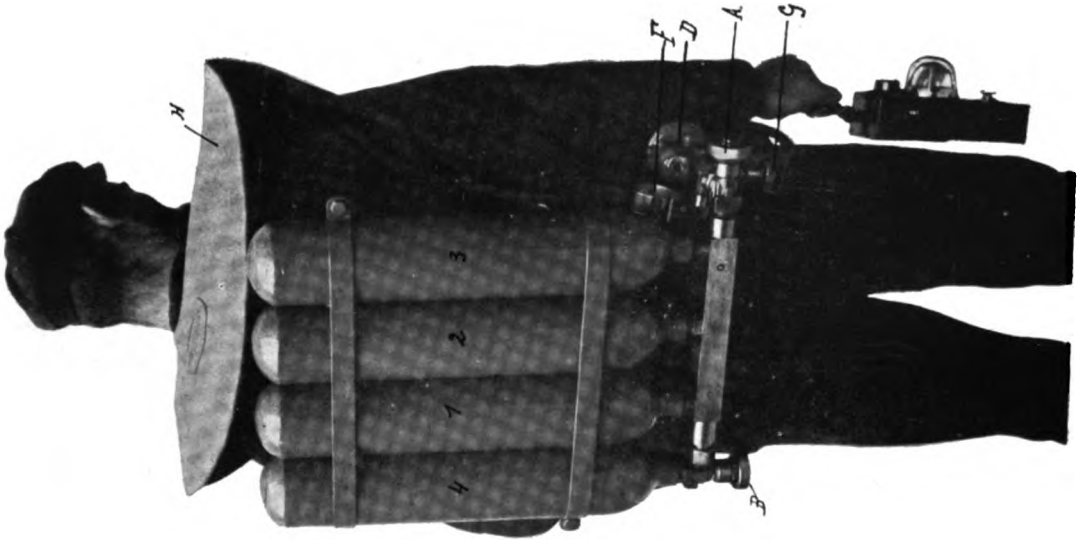


Fig. 1 et 2. — Appareil respiratoire à air comprimé avec dispositif de sécurité en cas de non fonctionnement du détendeur (type Oxylithe).

Digitized by Google

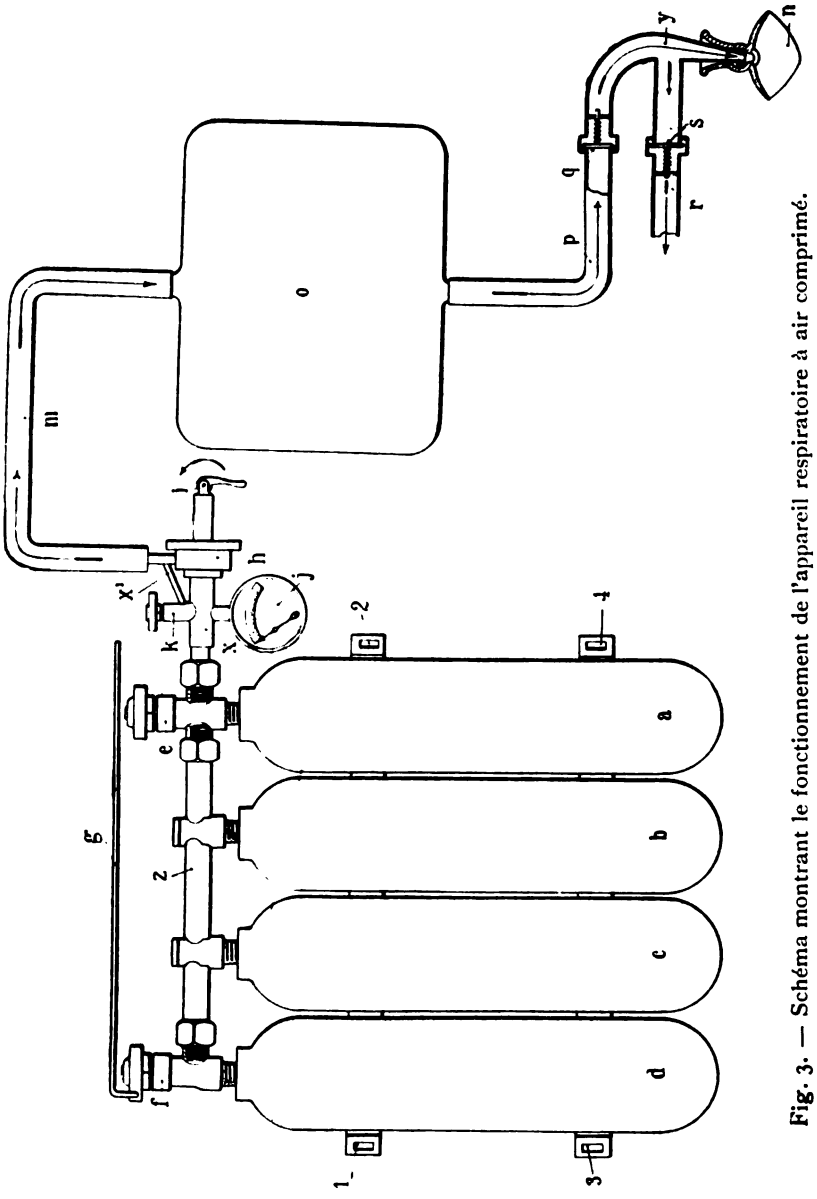


Fig. 3. — Schéma montrant le fonctionnement de l'appareil respiratoire à air comprimé.

Digitized by Google

PLANCHE n° 4

Appareils respiratoires autonomes

Les appareils respiratoires pour mineurs, pompiers, égoutiers, etc., peuvent se diviser en deux grandes catégories :

Les appareils qui utilisent comme gaz respirable, l'air ordinaire amené d'une base d'opération située à l'extérieur, au moyen d'un tuyau (voyez planches n°s 1 et 2), et les appareils que nous pouvons appeler *autonomes*, c'est-à-dire ceux qui utilisent comme source d'air respirable de l'air ou de l'oxygène comprimé (ou mis sous une autre forme facilement transportable) (voyez planches n°s 3, 4, 5, 6 et 7). Le mineur qui se sert d'un appareil de ce système ne peut l'employer que pour une durée déterminée d'avance (en général 2 à 3 heures) correspondant à la quantité de gaz respirable qu'il emporte avec lui. Par contre, il peut s'éloigner de sa base d'opération et il se trouve de ce fait complètement indépendant.

Principe de la régénération de l'air vicié dans les appareils autonomes. — L'air qui sort des poumons et qui vient de concourir au phénomène de la respiration, contient de l'anhydride carbonique, de la vapeur d'eau et une proportion un peu plus faible d'oxygène que la normale. Le but des appareils autonomes est d'absorber l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau et de ramener à la normale la proportion d'oxygène, de faire, en un mot, ce que l'on a appelé de l'*air artificiel*.

Les appareils respiratoires quels qu'ils soient peuvent être divisés en deux catégories : celle des appareils qui utilisent l'oxygène gazeux (tube d'oxygène comprimé), et celle des appareils qui emploient ce gaz sous forme de solide (Oxylithe).

Appareils utilisant l'oxygène sous forme gazeuse. — Ce sont surtout des industriels étrangers qui ont réalisé les premiers appareils respiratoires.

En Angleterre, l'importante maison Siebe, Gorman & C° Limited, de Londres, qui exploite depuis 1879 les procédés Henry-Albert Fleuss, emploie comme gaz respirable l'oxygène comprimé dans un cylindre à 120 atmosphères. La potasse caustique solide sert d'absorbant tant de la vapeur d'eau que de l'anhydride carbonique.

En Autriche, à la suite du terrible accident survenu au puits Hohenegger, près de Karwin, en 1895, MM. Walcher et Gærtner ont mis au point un appareil autonome dit « *Pneumatophore* ». Cet appareil consiste en une bouteille d'oxygène comprimé et un sac de caoutchouc par l'intermédiaire duquel respire le mineur, ce sac contient une bouteille remplie de soude caustique liquide que l'on brise au moment de l'emploi et dont le contenu est absorbé par une éponge en louffa. La soude caustique sert à fixer l'acide carbonique.

Parmi les appareils en usage dans le district minier de Karwin-Ostrau, on peut citer encore l'appareil construit par la maison Neupert Nachfolger de Vienne, sur les indications du conseiller des Mines J. Mayer, de Mærisch-Ostrau et de l'ingénieur Pilar.

En Allemagne, l'appareil Pneumatophore, mentionné plus haut, a été transformé par le directeur des mines de Herne (Westphalie), M. G. A. Meyer, en un

Digitized by Google

type nouveau dit type Schamrock (du nom de la mine où les premiers essais ont été faits). Cet appareil comporte deux bouteilles d'oxygène qui permettent au mineur, lorsque la première bouteille est vide, de remonter au jour en se servant de la seconde.

Dans tous les appareils dont il a été question jusqu'ici l'oxygène est prélevé dans le réservoir au moyen d'un simple robinet à pointeau que manœuvre le mineur lui-même. Au contraire, dans les autres types que nous allons décrire et qui sont aussi de fabrication allemande ou anglaise, la bouteille d'oxygène est munie d'un détendeur et l'oxygène est distribué *automatiquement* dans le circuit respiratoire.

Ces appareils respiratoires munis de détendeurs sont ceux de GIESBERG, construits par la SAUERSTOFF-FABRIK de Berlin, ceux des établissements DRÆGER de Lubeck et enfin de la WESTPHALIA, société qui construit les appareils du type Schamrock.

Ces derniers types d'appareils ont le très grand avantage de libérer complètement le mineur de la manœuvre fréquente du robinet à pointeau, et de lui permettre de s'occuper plus librement du sauvetage qu'il est en train d'opérer.

En outre, ces appareils utilisent au moyen d'un injecteur GIFFARD, la force vive emmagasinée dans l'oxygène sous pression pour faire circuler l'air expiré au travers des corps destinés à fixer l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau.

Digitized by Google

Fig. 1. — Appareil respiratoire SIEBE, GORMAN and Co. — Vue de face.

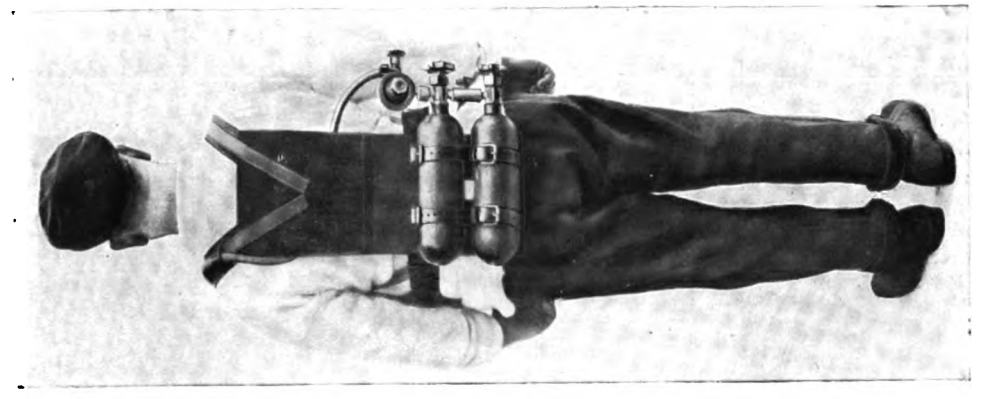


Fig. 2. — Appareil respiratoire SIEBE, GORMAN and Co. — Vue de dos.

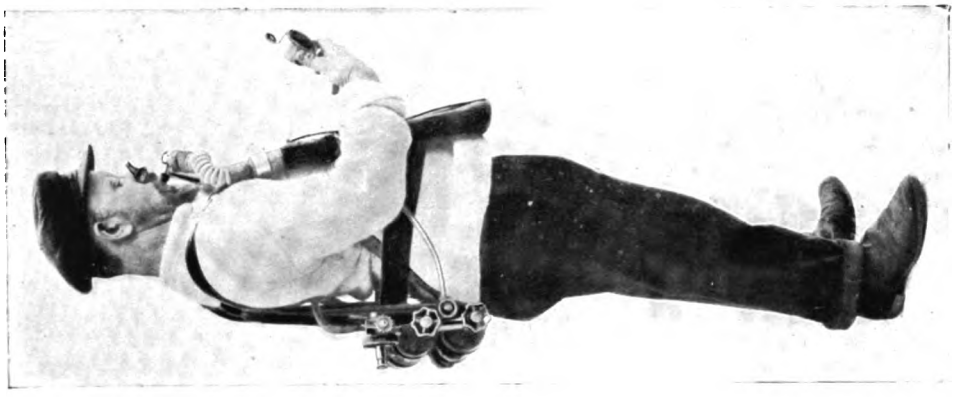


Fig. 3. — Constatation de la pression au manomètre.

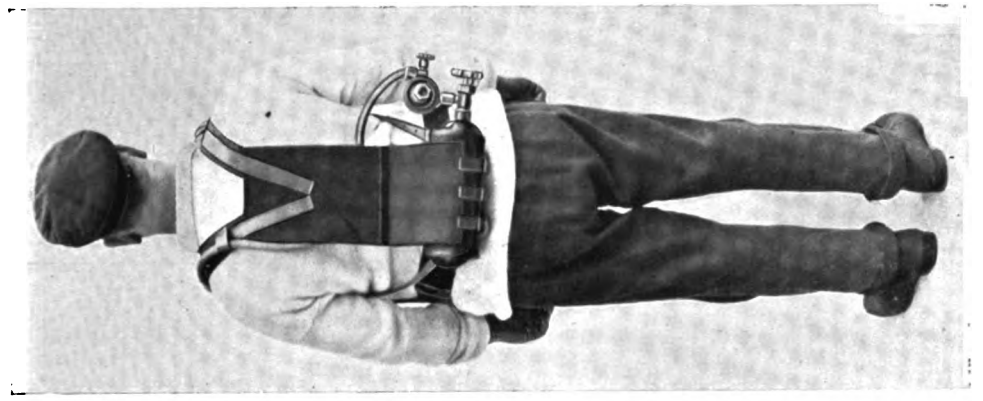


Fig. 4. — Le même appareil, mais avec une seule bouteille d'oxygène.

Digitized by Google

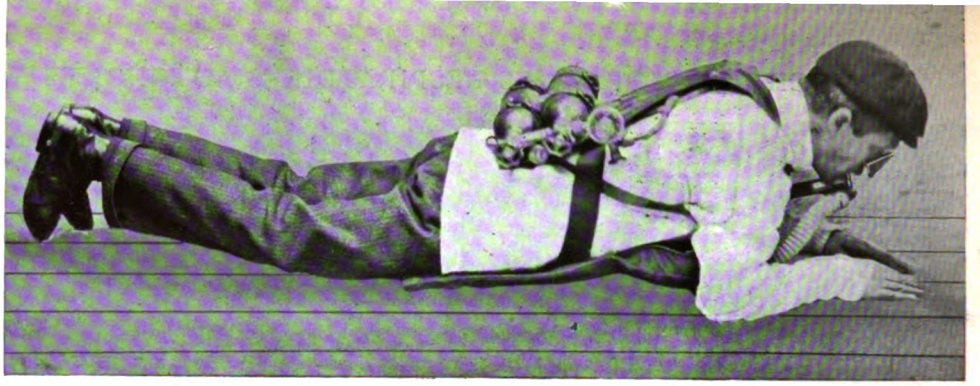


Fig. 5. — Homme rampant avec l'appareil.

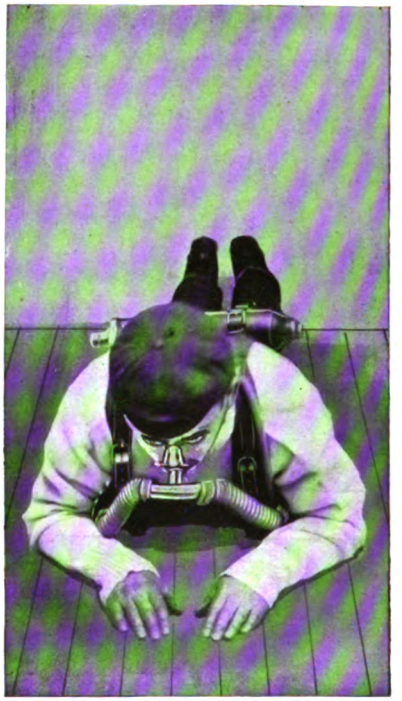


Fig. 6. — Homme rampant avec l'appareil : il peut passer par une ouverture ayant moins de 45 cent. de côté.

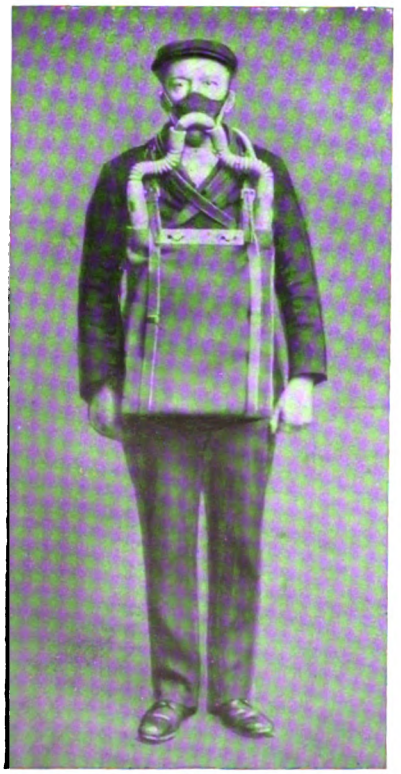


Fig. 8. — Appareil avec demi-masque seulement couvrant la bouche et le nez.

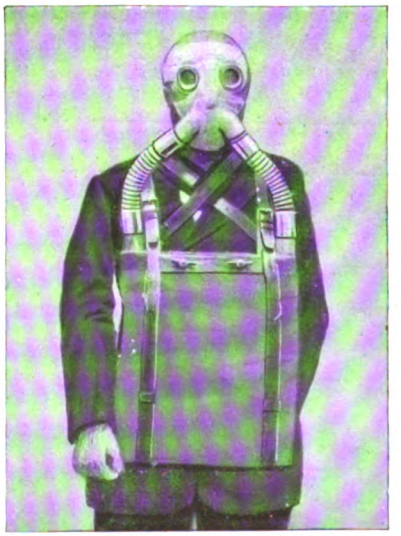


Fig. 7. — Appareil avec masque complet couvrant la bouche, le nez et les yeux.

Fig. 9. — Appareil complet du de la fig. 1, mais avec lunet fumée.

Digitized by Google

PLANCHE n° 5

LE PNEUMATOGÈNE (appareil respiratoire de la société l'Oxylithe)

(Système de MM. le Professeur MAX BAMBERGER, du Docteur FRIEDRICH BŒCK et de l'Ingénieur F. WANZ)

TYPE I A

Principe de l'appareil. — L'appareil respiratoire de la *Société l'Oxylithe,* dit Pneumatogène, est basé sur la propriété que possède l'Oxylithe PS granulée ou pierre d'oxygène, d'absorber rapidement et complètement l'acide carbonique et la vapeur d'eau contenus dans l'air vicié, rejeté par les poumons, en dégageant une quantité d'oxygène équivalente à celle absorbée par le phénomène de la respiration [1].

Pour réaliser la régénération de l'air vicié, on fait donc passer les produits de la respiration dans une série de cartouches contenant de l'Oxylithe PS à l'état granulé, et divisée par une armature spéciale destinée à faciliter et régulariser le passage de l'air à régénérer.

Etant donné que l'Oxylithe PS ne réagit que lorsque la vapeur d'eau contenue dans les produits de la respiration commence à l'atteindre, et que pendant les premières minutes d'emploi du Pneumatogène, cette vapeur d'eau peut se condenser (surtout en hiver) dans les parties froides de l'appareil, on a adjoint aux cartouches d'Oxylithe PS un sac étanche en caoutchouc entoilé, renfermé dans une sorte de vareuse, sac que l'on remplit au départ, d'oxygène pur.

C'est cette provision d'oxygène qui entretient la respiration pendant les deux ou trois premières minutes jusqu'au moment où l'appareil étant régulièrement amorcé, l'Oxylithe PS commence à dégager normalement de l'oxygène.

Le gonflement de la vareuse, — qui nécessite 6 à 12 litres de gaz, — a lieu soit au moyen d'un petit tube d'oxygène comprimé (le gonflement est alors absolument instantané), soit au moyen de boîtes d' « Oxygène médicinal instantané », dans ce dernier cas, le gonflement demande 5 à 10 minutes.

Description. — Le Pneumatogène type IA, étant un appareil destiné à des travaux de courte durée, et plus spécialement étudié pour les pompiers, égoutiers, gaziers, etc. (les types II A et II B étant plus particulièrement réservés aux mines), il ne comporte qu'une seule cartouche d'Oxylithe PS, de 330 gr., assurant un travail de une heure au minimum.

Le Pneumatogène type I A est formé de deux collecteurs en bronze: un collecteur supérieur et un collecteur inférieur. Le collecteur supérieur communique avec l'embouchure par un tube souple en caoutchouc, qui ne peut, en raison de sa construction spéciale, ni se rompre ni s'obstruer dans aucune position.

Le collecteur inférieur possède à chacune de ses extrémités horizontales, un raccord: l'un H^1, communique avec la petite bouteille d'acier St^1, par la valve V; l'autre H^2, avec le sac étanche A par un tube D^2 muni d'un raccord en bronze à

1. Le principe de la régénération de l'air vicié par l'emploi des peroxydes alcalins a été exposé pour la première fois en 1898, par M. George-F. JAUBERT : *Institut de France, Académie des sciences.* Pli cacheté déposé le 2 mai 1898 sous le n° 6007.

Digitized by Google

vis sur le collecteur et d'un ressort à boudin à l'autre extrémité pour éviter l'obstruction de ce tube par les plis de la vareuse.

La cartouche d'Oxylithe PS granulée est disposée dans une enveloppe isolante pour protéger la poitrine contre le léger dégagement de chaleur produit par la décomposition de l'Oxylithe PS pendant la réaction.

Le tube souple, conduisant les produits de la respiration de la bouche aux cartouches, se rattache à une pièce en cuivre nickelé, sur laquelle se fixe à frottement dur une embouchure en caoutchouc souple que l'opérateur introduit dans la bouche entre les lèvres et les gencives.

La respiration devant se faire uniquement par la bouche, on se sert pour obturer le nez d'une pince à ressort munie de tampons en feutre.

Enfin, tout l'appareil est fixé au moyen de quatre sangles et d'une chaîne.

Montage de l'appareil. — Mettre à plat, sur une table, les deux collecteurs et placer la cartouche, en observant les indications *Haut* et *Bas*, inscrites sur cette dernière.

Il faut avoir soin, dans cette opération, de placer bien en regard de la douille de chacune des cartouches, les griffes (couronnes dentelées) des collecteurs et de prendre garde que le levier soit entièrement ouvert, sinon sa fermeture entraînerait la perforation des rondelles de plomb qui obturent la cartouche.

Si l'on suit exactement les indications que l'on vient de donner, la cartouche n'est pas perforée et l'appareil tout en étant prêt pour l'usage, peut se conserver *indéfiniment* dans cet état.

Emploi de l'appareil. — Endosser le sac puis fixer l'appareil monté comme ci-dessus, à l'aide des sangles et de la chaîne. Abaisser alors à fond le levier et perforer ainsi la cartouche qui est par cette manœuvre serrée contre les deux collecteurs sur des rondelles de caoutchouc qui servent de joint.

S'assurer alors de l'étanchéité générale de l'appareil en fermant l'orifice inférieur du collecteur H^2, avec la paume de la main et en soufflant par l'embouchure.

Relier ensuite le collecteur inférieur H^2 au sac au moyen du raccord D^2.

Fonctionnement. — Remplir d'oxygène le sac avec le tube d'oxygène comprimé St. A cet effet tourner lentement la valve V qui fait communiquer la bouteille St avec le collecteur D^1 et par le raccord H^2 avec le sac.

Avant le remplissage du sac, fermer *soigneusement* l'orifice de l'embouchure nickelée avec un bouchon plat et adapter l'embouchure en caoutchouc souple.

Usage. — Arrivé sur le lieu du sinistre, enlever le bouchon de caoutchouc et placer *aussitôt* l'embouchure entre les lèvres et les gencives, tout en mettant *immédiatement* la pince sur le nez.

Il est prudent, au début (pendant les 2 à 3 premières minutes environ), d'éviter tout grand effort nécessitant des aspirations profondes, afin de permettre à l'appareil de prendre son fonctionnement normal.

Digitized by Google

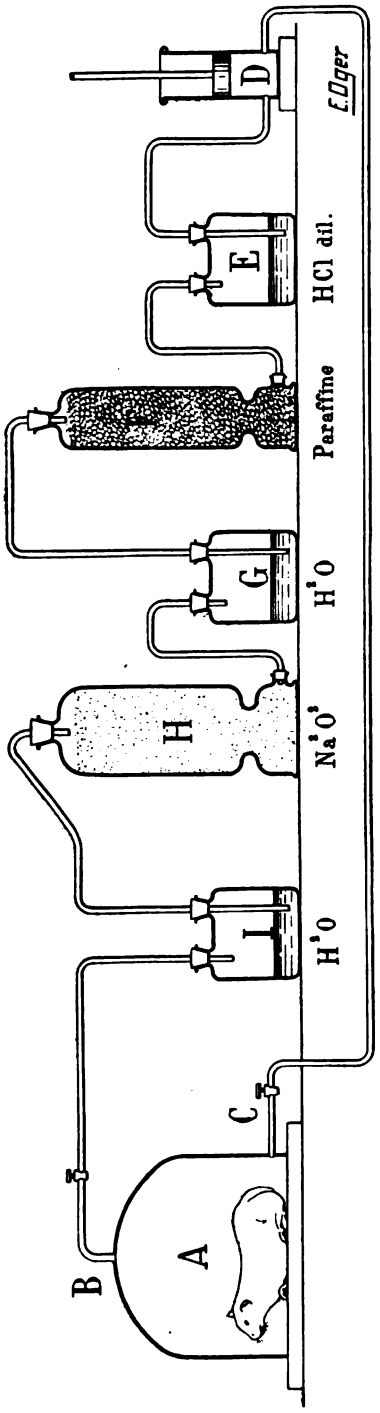


Fig. 1. — Schéma montrant le cycle des opérations dans la régénération de l'air (George-F. Jaubert, 1898).

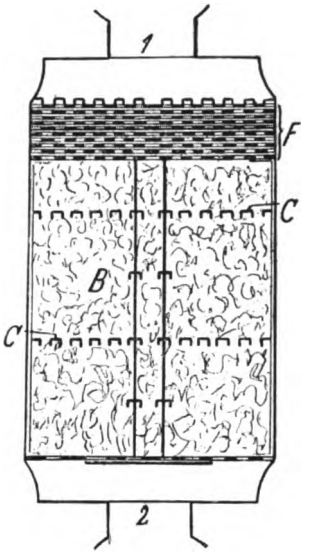


Fig. 2.— Détails de la cartouche d'Oxylithe du Pneumatogène.

Fig. 3. — Pneumatogène I A en fonctionnement.

Digitized by Google

Fig. 5. — Pince servant à obturer les narines.

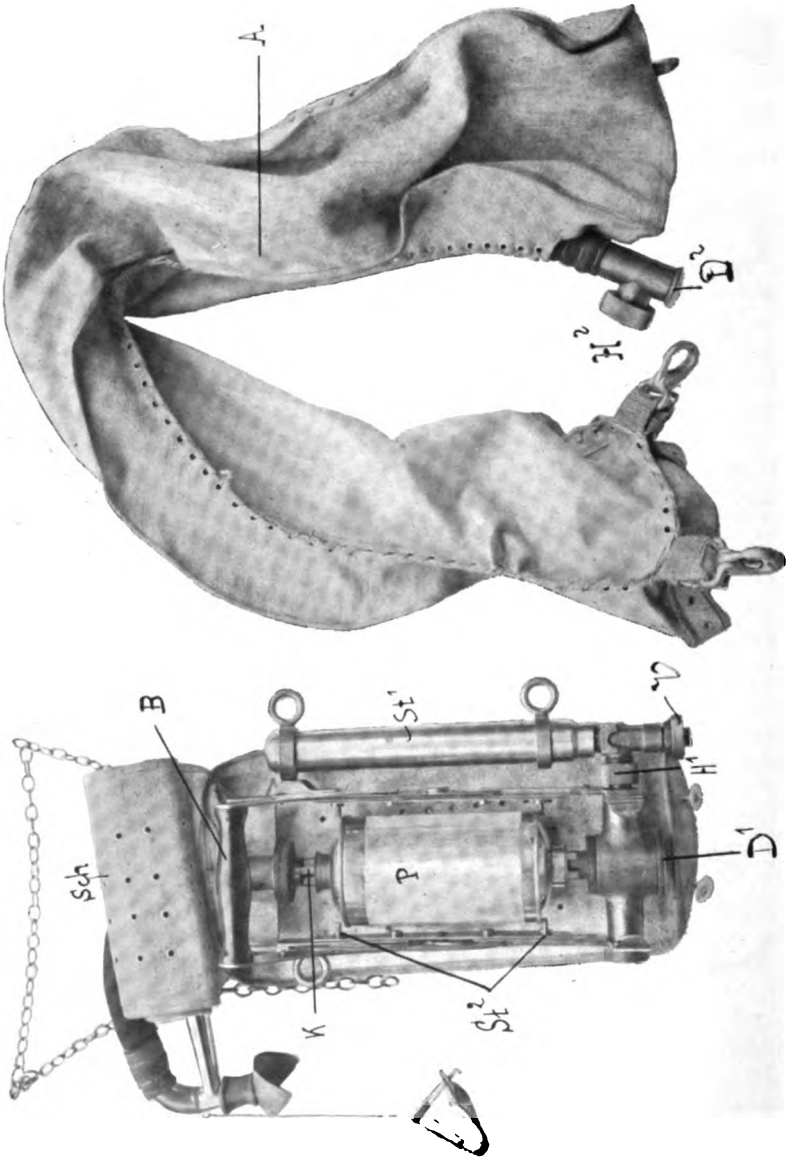


Fig. 4. — Pneumatogène I A. Détails de construction.

Digitized by Google

PLANCHE n° 6

LE PNEUMATOGÈNE (appareil respiratoire de la société l'Oxylithe)

(Système de MM. le Professeur Max Bamberger, du Docteur Friedrich Bœck et de l'Ingénieur F. Wanz)

TYPE II A

Description. — Le Pneumatogène, type n° II A, étant un appareil destiné à être employé dans le cas de travaux laborieux, comme par exemple dans des cas de sauvetages (mines, incendies, etc...) nécessitant une durée assez prolongée, l'appareil est composé de trois cartouches d'Oxylithe PS granulée de 250 gr. chacune: deux cartouches extrêmes aa^1 dites « cartouches de travail » et une cartouche médiane b, dite « cartouche de réserve ».

Les trois cartouches sont serrées entre deux collecteurs d et g, à l'aide d'une bride en acier c, munie d'une vis à pas rapide c^1 :

Le collecteur supérieur d communique avec l'embouchure e par deux tubes ff^1 en cuir souple et caoutchouc, qui ne peuvent, en raison de leur construction spéciale, ni se rompre, ni s'obstruer dans aucune position.

Le collecteur inférieur g est mis en communication avec le sac étanche h par un tube i muni d'un raccord en aluminium, à vis sur le collecteur, et d'un ressort à boudin à l'autre extrémité pour éviter l'obstruction de ce tube par les plis de la vareuse.

Les trois cartouches d'Oxylithe PS sont disposées dans une cage en tôle nickelée et perforée j, démontable en deux pièces: l'une d'elles, celle qui s'applique contre le corps, est munie d'un carton d'amiante pour protéger la poitrine contre le léger dégagement de chaleur produit par la décomposition de l'Oxylithe PS pendant la réaction.

Les deux tubes souples ff^1, conduisant les produits de la respiration de la bouche aux cartouches, se rattachent à une pièce en cuivre nickelé sur laquelle se fixe à frottement dur une embouchure e en caoutchouc souple que l'opérateur introduit dans la bouche entre les lèvres et les gencives.

La respiration devant se faire uniquement par la bouche, on se sert pour obturer le nez d'une pince k à ressort munie de tampons en feutre.

Enfin, tout l'appareil est fixé sur le sac-vareuse au moyen de quatre sangles: les deux sangles supérieures servant de bretelles et les deux sangles inférieures de ceinture.

Montage de l'appareil. — Mettre à plat, sur une table, la partie de la cage nickelée qui comporte un carton d'amiante, et y placer les trois cartouches, en observant les indications *Haut* et *Bas*, inscrites sur ces dernières. Recouvrir alors les trois cartouches par la seconde moitié de la cage et introduire le tout dans l'étrier à vis, que l'on a soin de munir de son collecteur inférieur g (la vis à pas rapide étant complètement desserrée). Placer ensuite le collecteur supérieur d et fermer l'étrier.

Il faut avoir soin, dans cette opération, de placer bien en regard de la douille de chacune des cartouches, les griffes (couronnes dentelées) des collecteurs et de prendre garde que la vis à pas rapide soit entièrement desserrée, sinon, la ferme-

Digitized by Google

ture de l'étrier entraînerait la perforation des rondelles de plomb qui obturent les cartouches.

Si l'on suit exactement les indications ci-dessus, les cartouches ne sont pas perforées et l'appareil, tout en étant prêt pour l'usage, peut se conserver *indéfiniment* dans cet état.

Emploi de l'appareil. — Endosser la vareuse et la boutonner, puis, fixer l'appareil monté comme ci-dessus, à l'aide des sangles. Visser alors à fond la vis à pas rapide c^1 et perforer ainsi les trois cartouches qui sont, par cette même manœuvre, serrées contre les deux collecteurs sur des rondelles de caoutchouc l qui servent de joint.

S'assurer alors de l'étanchéité de l'appareil en fermant l'orifice inférieur du collecteur g, avec la paume de la main et en soufflant par l'embouchure e.

Relier ensuite le collecteur inférieur g à la vareuse h au moyen du raccord en aluminium et s'assurer enfin que l'obturateur d^1 du collecteur supérieur d est poussé à fond et que, dans cette position les deux cartouches de travail seules peuvent être utilisées.

Fonctionnement. — Remplir d'oxygène le sac h avec un tube d'oxygène comprimé ou une boîte d'oxygène médicinal instantané.

Si l'on utilise ce dernier procédé, faire sauter l'attache de fermeture de la boîte, visser à *fond* l'ajutage porte-caoutchouc, adapter l'anneau de plomb destiné à lester la boîte, puis le gros tube de caoutchouc, reliant la boîte au flacon laveur (dans lequel on introduit un peu d'eau). Percer alors le fond de la boîte d'oxygène instantané avec une grosse punaise ou un petit clou. Enfin, raccorder le flacon laveur par un tuyau en caoutchouc avec l'embouchure nickelée du Pneumatogène.

On place alors la boîte d'oxygène instantané dans un bassin plein d'eau, de préférence un peu profond (tel qu'un seau) pour avoir plus de pression et gonfler plus rapidement le sac-vareuse.

Après remplissage du sac-vareuse (c'est-à-dire quand l'oxygène cesse de barboter dans le flacon laveur), fermer *soigneusement* l'orifice de l'embouchure nickelée avec un bouchon plat et adapter l'embouchure en caoutchouc souple.

Usage. — Arrivé sur le lieu du sinistre, enlever le bouchon de caoutchouc et placer *aussitôt* l'embouchure entre les lèvres et les gencives, tout en mettant *immédiatement* la pince k sur le nez.

Il est prudent, au début (pendant les 5 premières minutes environ), d'éviter tout grand effort nécessitant des aspirations profondes, afin de permettre à l'appareil de prendre son fonctionnement normal.

Cartouche de réserve. — Quand on commence à sentir une certaine gêne dans la respiration (au bout d'une heure et demie à deux heures) on devra tirer à fond l'obturateur d^1 de façon à mettre en fonctionnement la cartouche médiane.

Digitized by Google

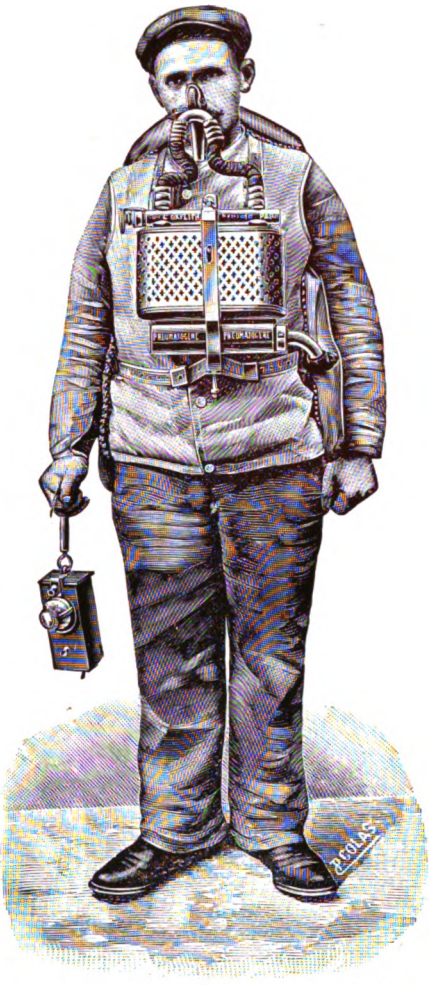


Fig. 1. — Mineur muni du Pneumatogène et de la lampe électrique de « l'Oxylithe ».

Fig. 2. — Remplissage du sac-vareuse, au moyen d'une boîte d' « Oxygène médicinal instantané ».

Digitized by Google

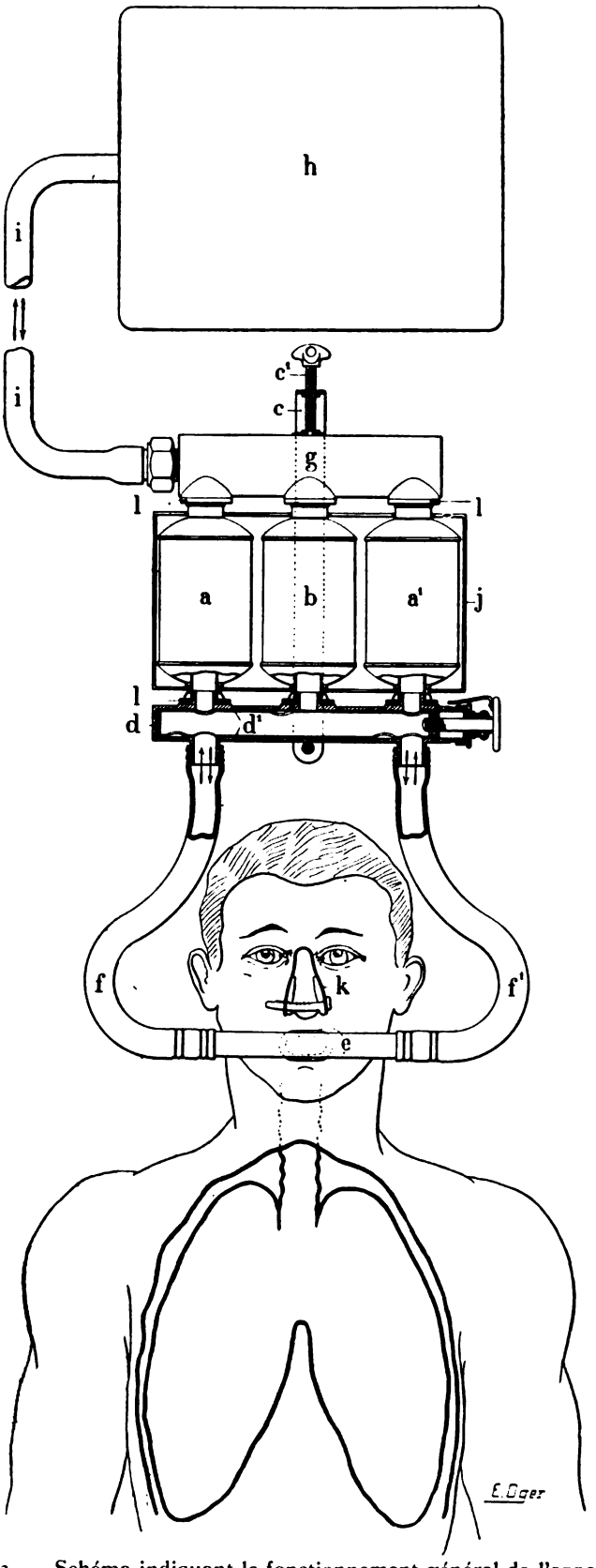


Fig. 3. — Schéma indiquant le fonctionnement général de l'appareil.

Digitized by Google

PLANCHE n° 7

LE PNEUMATOGÈNE (appareil respiratoire de la société l'Oxylithe)

(Système de MM. le Professeur Max Bamberger, du Docteur Friedrich Bœck et de l'Ingénieur F. Wanz)

TYPE II B

Cet appareil diffère du type I A en ce que les cartouches d'Oxylithe qu'il utilise sont plus grosses (330 gr. au lieu de 250 gr.) et que par ce fait la durée du travail peut atteindre 2 h. 1/2 à 3 heures. En outre, les 12 litres d'oxygène nécessaires à amorcer l'appareil sont contenus dans un petit tube de 200 cc. de capacité intérieure, chargé à une pression de 60 atmosphères.

Description. — Le Pneumatogène, type II B, étant un appareil destiné à être employé dans le cas de travaux laborieux, nécessitant une durée assez prolongée, est composé de trois cartouches d'Oxylithe : deux cartouches extrêmes dites « cartouches de travail » et une cartouche médiane dite « cartouche de réserve ».

Les trois cartouches sont serrées entre deux collecteurs, à l'aide d'une bride légère en acier munie d'un levier permettant le rapprochement des deux collecteurs.

Le collecteur supérieur communique avec l'embouchure par deux tubes en caoutchouc, qui ne peuvent, en raison de leur construction spéciale, ni se rompre, ni s'obstruer dans aucune position.

Le collecteur inférieur est mis en communication avec le sac étanche par un tube muni d'un raccord en cuivre, à vis sur le collecteur, et d'un ressort à boudin à l'autre extrémité pour éviter l'obstruction de ce tube par les plis de la vareuse.

Les trois cartouches d'Oxylithe sont disposées dans une enveloppe Schz.

Les deux tubes souples, conduisant les produits de la respiration de la bouche aux cartouches, se rattachent à une pièce en cuivre nickelé, sur laquelle se fixe à frottement dur une embouchure en caoutchouc souple que l'opérateur introduit dans la bouche entre les lèvres et les gencives.

La respiration devant se faire uniquement par la bouche, on se sert pour obturer le nez d'une pince à ressort munie de tampons en feutre.

Enfin, tout l'appareil est fixé sur le sac-vareuse au moyen de quatre sangles : les deux sangles supérieures servant de bretelles et les deux sangles inférieures de ceinture.

Montage de l'appareil. — Mettre à plat, sur une table, les deux collecteurs et placer les trois cartouches, en observant les indications *Haut* et *Bas*, inscrites sur ces dernières.

Il faut avoir soin, dans cette opération, de placer bien en regard de la douille de chacune des cartouches, les griffes (couronnes dentelées) des collecteurs et de prendre garde que le levier soit entièrement ouvert, sinon sa fermeture entraînerait la perforation des rondelles de plomb qui obturent les cartouches.

Si l'on suit exactement les indications que l'on vient de donner, les cartouches

Digitized by Google

ne sont pas perforées et l'appareil tout en étant prêt pour l'usage, peut se conserver *indéfiniment* dans cet état.

Emploi de l'appareil. — Endosser la vareuse et la boutonner, puis, fixer l'appareil monté comme ci-dessus, à l'aide des sangles. Abaisser alors à fond le levier et perforer ainsi les trois cartouches qui sont, par cette même manœuvre, serrées contre les deux collecteurs sur des rondelles de caoutchouc qui servent de joint.

S'assurer alors de l'étanchéité générale de l'appareil en fermant l'orifice du collecteur inférieur avec la paume de la main en soufflant par l'embouchure.

Relier ensuite le collecteur inférieur à la vareuse au moyen du raccord en cuivre et s'assurer enfin que l'obturateur g du collecteur supérieur est poussé à fond et que, dans cette position, les deux cartouches de travail seules peuvent être utilisées.

Fonctionnement. — Remplir d'oxygène le sac avec le petit tube d'oxygène comprimé St. A cet effet, tourner lentement la vanne V^1 qui fait communiquer la bouteille St avec le collecteur inférieur par le raccord A.

Avant remplissage du sac-vareuse, fermer *soigneusement* l'orifice de l'embouchure nickelée avec un bouchon plat et adapter l'embouchure en caoutchouc souple.

Usage. — Arrivé sur le lieu du sinistre, enlever le bouchon de caoutchouc et placer *aussitôt* l'embouchure entre les lèvres et les gencives, tout en mettant *immédiatement* la pince sur le nez.

Il est prudent, au début (pendant les 5 premières minutes environ), d'éviter tout grand effort nécessitant des aspirations profondes, afin de permettre à l'appareil de prendre son fonctionnement normal.

Cartouche de réserve. — Quand on commence à sentir une certaine gêne dans la respiration (au bout de deux heures) on devra tirer à fond l'obturateur g de façon à mettre en fonctionnement la cartouche médiane.

N.-B. — Une fois l'appareil en fonctionnement on peut en diminuer le poids de 1 kg. en enlevant le tube St. A cet effet il suffit de dévisser le raccord A et de l'obturer *immédiatement* au moyen du bouchon attaché à la chaînette, tel que le représente la figure 2.

Digitized by Google

Fig. 1. — Pneumatogène type II B en fonctionnement

Digitized by Google

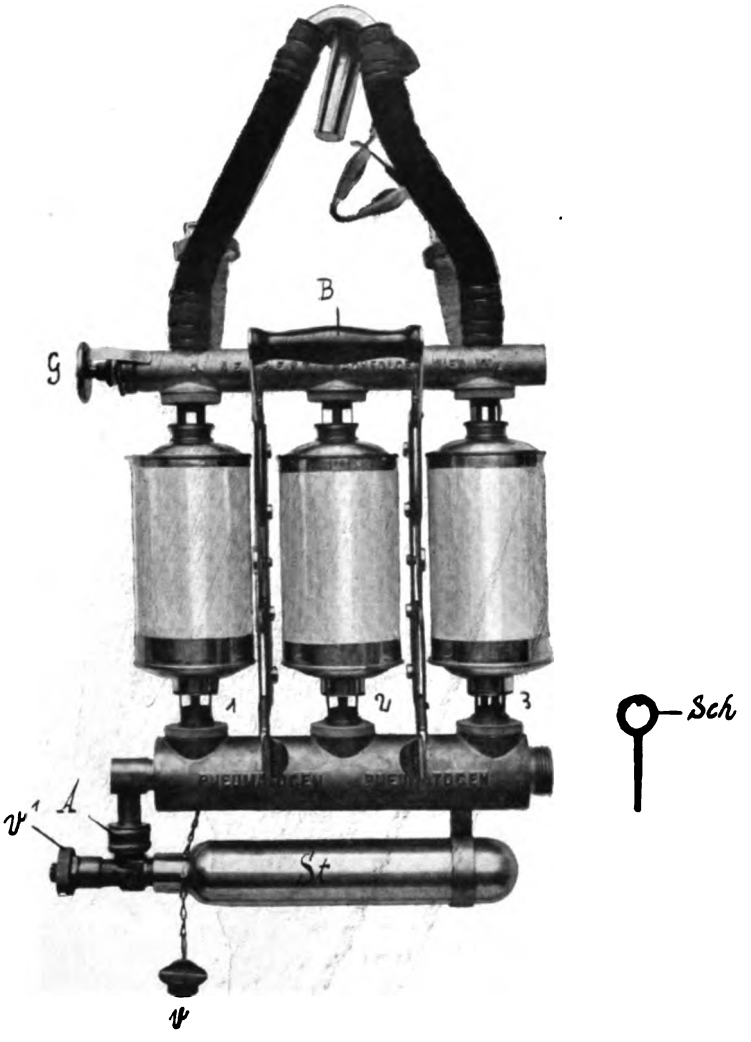


Fig. 2. — Pneumatogène type 11 B. Détails de construction.

Digitized by Google

PLANCHE n° 8.

Petits compresseurs d'air ou d'oxygène pour remplir les tubes des appareils respiratoires. --- Petites machines à air liquide.

Lorsqu'on utilise des appareils respiratoires comportant une provision d'air ou d'oxygène sous pression, ou encore d'air liquide, il est nécessaire de pouvoir se réapprovisionner en temps voulu.

On peut atteindre ce but de deux façons : soit en se faisant expédier d'une fabrique d'oxygène ou d'air liquide des bouteilles d'oxygène ou d'air, comprimés à 120 ou 150 atmosphères, ou des flacons en verre contenant chacun 5 à 10 litres d'air liquide; soit en préparant ces produits sur place au moyen d'une des trois installations suivantes.

1° *Petit compresseur d'air à haute pression aspirant 4.000 à 5.000 litres d'air à l'heure et les comprimant à 200 atmosphères.*

Cette machine se compose d'un bâti horizontal, en fonte, supportant l'arbre de commande et sa poulie, et les cylindres compresseurs.

Le gros cylindre est en fonte et son diamètre est de 75 mm. Le petit cylindre est en acier forgé et a 20 mm. de diamètre. La course commune des pistons est de 100 mm.

Les cylindres sont entourés d'eau et communiquent entre eux au moyen d'un tube logé dans le bâti formant bâche.

A la sortie du petit cylindre, l'air comprimé passe dans un deuxième tube dans lequel il est refroidi; avant sa sortie de l'appareil sur le côté de l'enveloppe du petit cylindre est fixée une pompe assurant la circulation de l'eau de refroidissement ainsi que l'injection d'une certaine quantité d'eau dans le grand cylindre, au moment de l'aspiration.

L'arbre moteur et les pistons sont en acier forgé, la bielle en acier moulé et les couvercles des cylindres, presses garnitures, raccords, ainsi que la pompe de circulation, sont en bronze.

Volume aspiré à l'heure.	5000 litres
Pression de refoulement.	200 kgs par cm²
Nombre de tours par minute	200
Puissance nécessaire.	2 chx, 7 à 3 chevaux
Poids approximatif.	330 kilogrammes.

2° *Petite usine génératrice d'oxygène, chimiquement pur, comprimé à 120-150 kgs.*

L'oxygène chimiquement pur est préparé au moyen de l'Oxygénateur A. Cet appareil utilise des pains d'Oxylithe S, qui donnent sous la simple action de l'eau environ 150 litres d'oxygène par kilogramme de produit.

La vapeur d'eau est condensée dans le filtre B et l'oxygène s'emmagasine dans le sac en caoutchouc C.

Digitized by Google

La figure 4 montre le remplissage, à 120 atmosphères, des bouteilles E d'un appareil respiratoire (Type anglais).

L'oxygène est puisé dans le sac C par la pompe D.

3° *Petite machine à air liquide produisant 1 l. 5 d'air liquide à l'heure.*

Cette machine, qui est représentée par les figures 5, 6, 7, 8 et 9, utilise le refroidissement produit par la détente brusque de l'air comprimé à 150 atmosphères. Cet air refroidi s'échappe de l'appareil en refroidissant à son tour l'air non encore détendu et qui circule dans une spirale de tubes de cuivre; ces différents refroidissements, s'ajoutant les uns aux autres, l'air se liquéfie au bout de quelques minutes. On le recueille à la partie inférieure de l'appareil au moyen d'un robinet pointeau, et on l'emmagasine dans des flacons de verre à double enveloppe (fig. 10 et 11.)

Pour transvaser l'air liquide d'un récipient dans un autre on utilise un siphon muni d'une poire en caoutchouc.

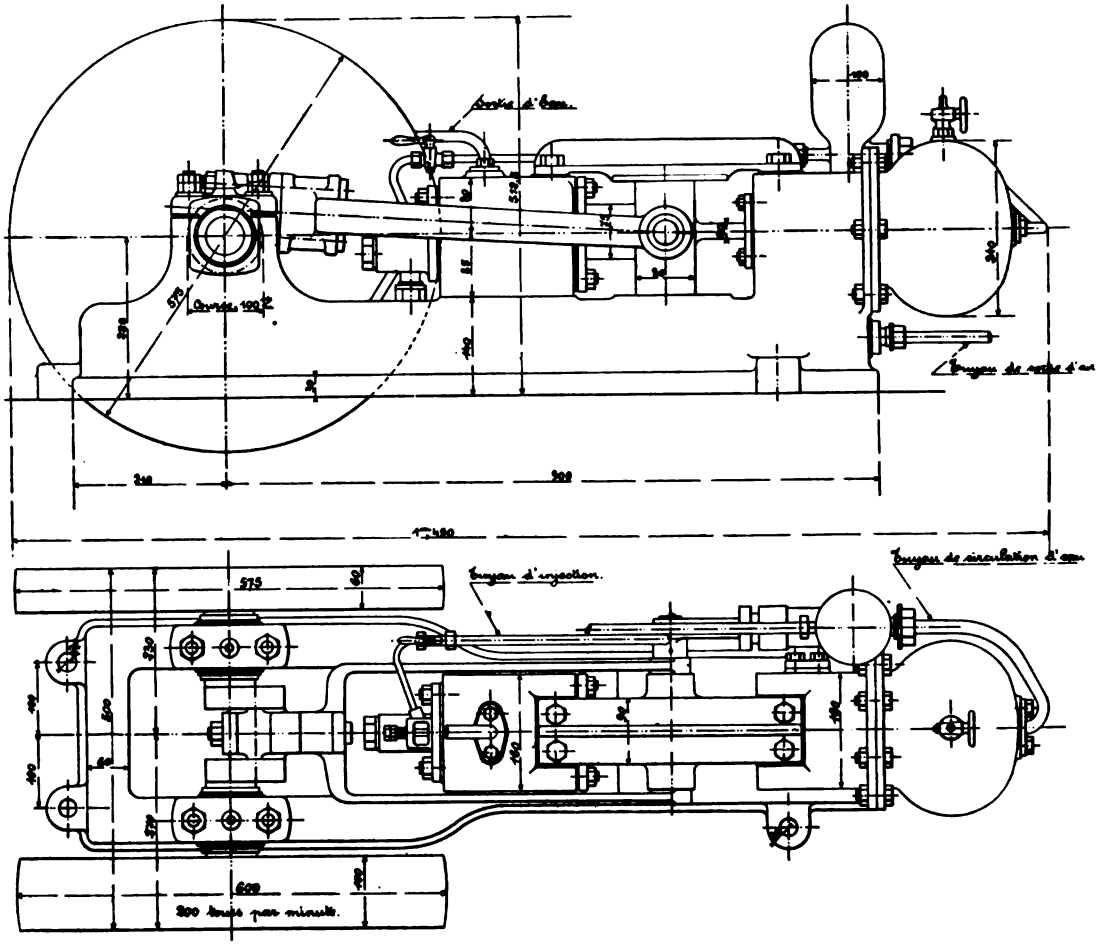
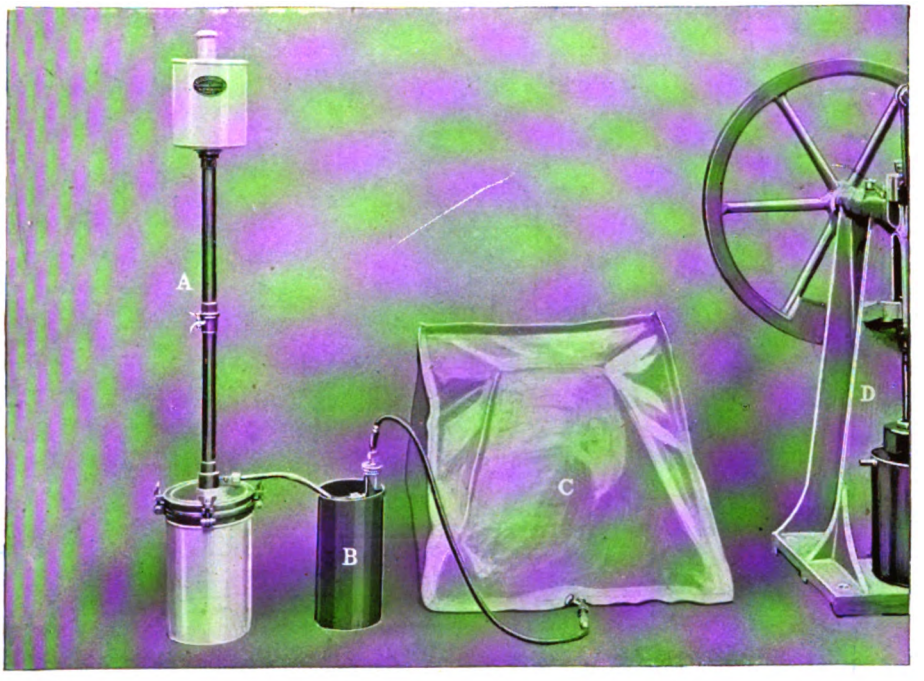


Fig. 1 et 2. — Petit compresseur d'air à haute pression aspirant 4 à 5 mètres cubes d'air à l'heure et les comprimant à 200 atmosphères.

Digitized by Google



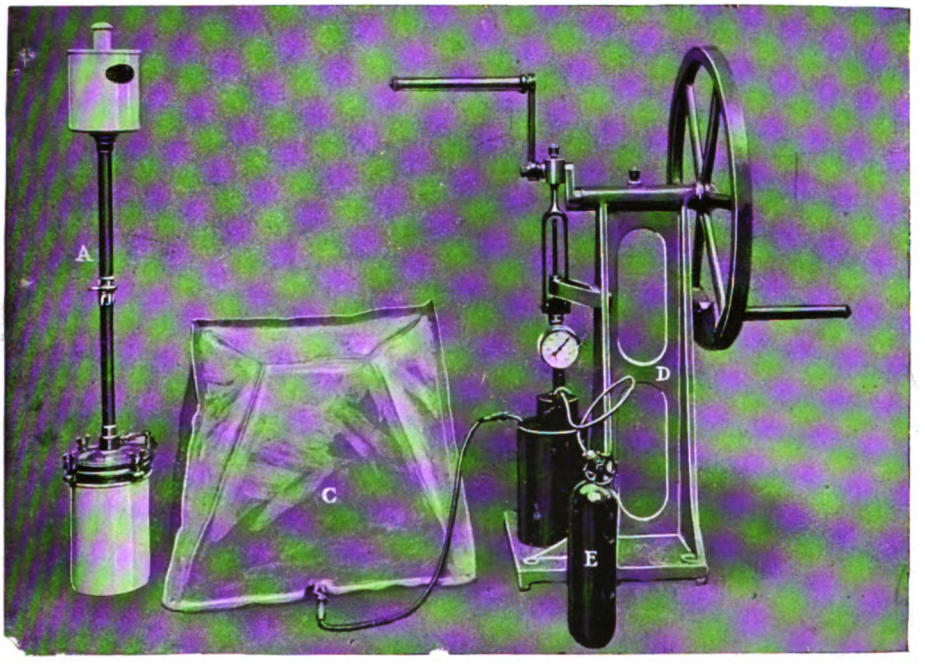


Fig. 3 et 4. — Petite usine génératrice d'oxygène chimiquement pur, comprimé à 120-150 Kos (Type oxylithe. — Siebe Gorman and Co.)

Digitized by Google

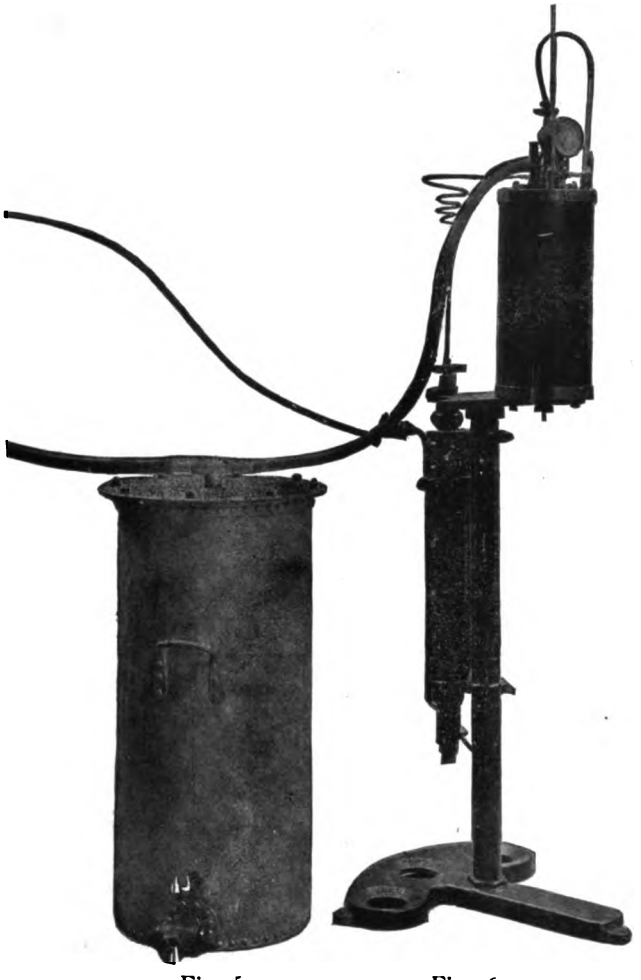


Fig. 5 Fig. 6

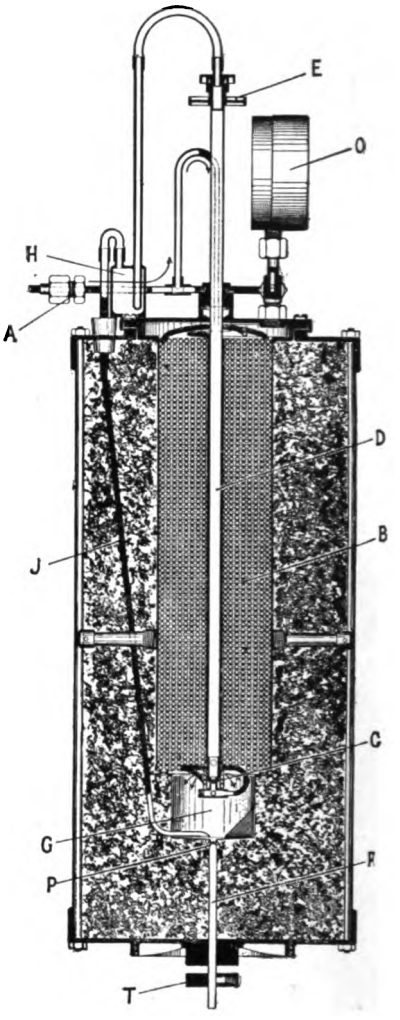


Fig. 7

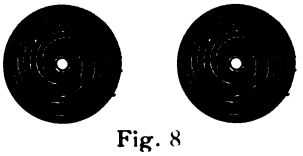


Fig. 8

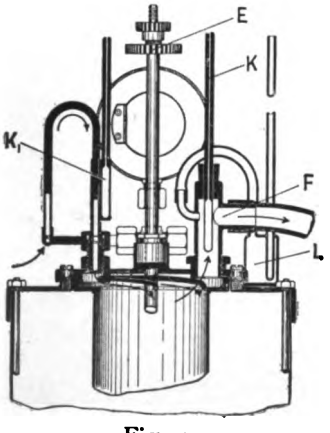


Fig. 9

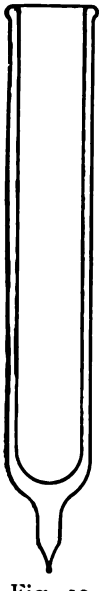


Fig. 10

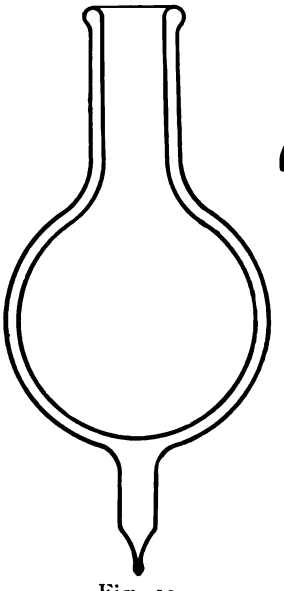


Fig. 11

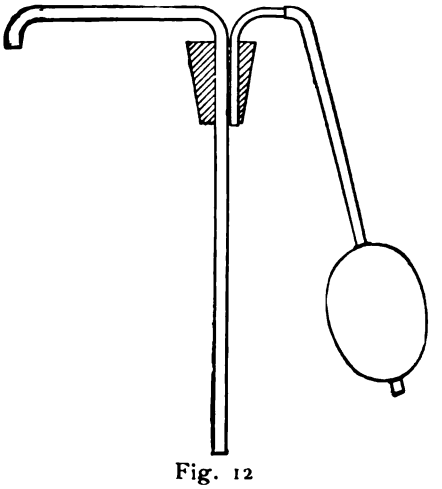


Fig. 12

Fig. 5, 6, 7, 8 et 9. — Petite machine à air liquide produisant 1,5 l. d'air liquide à l'heure.
Fig. 10 et 11. — Récipients pour la conservation et le transport de l'air liquide.
Fig. 12. — Siphon à poire en caoutchouc pour transvaser l'air liquide.

Digitized by Google

Action du Méthanal sur les Tannins [1]

PAR MM. FERDINAND JEAN ET C. FRABOT,

L'aldéhyde formique, en réagissant sur les phénols en présence d'un acide minéral, donne des produits de condensation du type :

$$CH^2 \begin{cases} R - O - H \\ R - O - H \end{cases}$$

R désignant un radical phénolique ayant perdu, par le fait de la condensation, un atome d'hydrogène.

Appliquée aux tannins, qui sont des acides-phénols, cette réaction permet d'obtenir des résultats très intéressants, utilisables pour une classification exacte et rapide des matières tannantes.

Elle peut même, dans quelques cas, comme nous le verrons plus loin, servir à s'assurer de l'état de pureté d'une substance tannante, ou tout au moins apporter à cette vérification un appoint qui n'est pas à dédaigner.

La douane allemande exigeant actuellement des déclarations nettes et précises sur la nature des extraits tanniques importés, on ne saurait négliger aucune réaction qui puisse, soit seule, soit concurremment avec d'autres, aider au contrôle de l'état de pureté d'une substance examinée.

On sait que les différents tannins ont été classés en deux grands groupes, dont le premier comprend ceux qui donnent, à la surface du cuir, le dépôt blanc appelé *fleur*, tandis que le deuxième renferme les tannins ne produisant pas ce dépôt. Chimiquement parlant, il est plus rationnel de les classer suivant les produits qu'ils donnent en se décomposant par la chaleur, ce qui permet de se faire une idée plus précise (autant que le permet l'état actuel de la question) de la structure de ces tannins.

Chauffés à 200° environ, les uns fournissent du pyrogallol, les autres du catéchol, d'autres enfin un mélange de catéchol et de pyrogallol. D'où trois classes de tannins, tannins pyrogalliques, tannins catéchiques et tannins mixtes.

En faisant agir à la température du bain-marie l'aldéhyde formique, en présence de l'acide chlorhydrique, sur les solutions aqueuses de diverses matières tannantes, il se produit, avec certaines de ces matières, des précipités volumineux, complètement insolubles, résultant de la condensation de l'aldéhyde formique avec le tannin. En considérant de près les résultats obtenus, on reconnaît que les tannins pyrogalliques, lorsqu'on opère à un degré de dilution convenable, ne donnent pas de précipité, tandis que, dans les mêmes conditions, les tannins catéchiques donnent un précipité abondant. La précipitation du tannin est complète, car, si au filtratum on ajoute de l'acétate de soude et de l'alun de fer, la coloration noire caractéristique des tannins ne se produit plus. Avec les tannins mixtes, la précipitation est partielle, et l'on retrouve dans le filtratum une certaine quantité de tannin, dont la décomposition fournit du pyrogallol.

Nous résumons, dans le tableau ci-contre, les résultats obtenus avec un certain nombre de matières tannantes que nous devons, pour quelques-unes, à l'obligeance de nos collègues MM. NIHOUL et BALDRACCO.

1. Travail récompensé par la Société chimique de France par l'allocation du prix de cent francs fondé par le Syndicat général des cuirs et peaux.

Digitized by Google

Matières tannantes précipitables à chaud par le formol en milieu chlorhydrique.		Matières tannantes ne précipitant pas par le formol.
Chêne-liège (écorce).	Palmetto.	Sumac (pur)[1].
Chêne (écorce).	Malette.	Epine-vinette.
Palétuvier.	Sapin.	Châtaignier.
Canaigre.	Mélèze.	Campêche.
Lentisque.	Acide cachoutannique.	Divi-divi.
Gambir.	Galle de Chine.	Myrobolans.
Manglier.	Hemlock.	Valonées.
Québracho.		Tamarix.
Mimosa.		Chêne (bois).
		Ailanthus globulosa.

Cette réaction du formol chlorhydrique peut être utilisée pour déceler et même doser les tannins catéchiques en mélange avec les tannins pyrogalliques. Elle permet de reconnaître aisément la fraude si fréquente du sumac par addition de lentisque.

Quelques essais quantitatifs, exécutés sur des extraits de québracho, de palétuvier, de mimosa, etc., ont donné des résultats satisfaisants.

Théoriquement, l'adjonction du groupe CH^2 (poids moléculaire 14, qui se réduit à 12 par la perte simultanée de deux atomes d'hydrogène) à une molécule si complexe et à poids si élevé de tannin ne doit en modifier que fort peu le poids moléculaire et, par suite, le produit de condensation pesé représente à peu de chose près la teneur réelle en tannin catéchique de la solution examinée.

Toutefois, dans nos essais, nous avons toujours trouvé un poids supérieur à ceux fournis par la méthode officielle internationale et par la méthode américaine: par exemple, dans un extrait sec de québracho, nous avons trouvé 70,8 au lieu de 67,47 obtenus par le procédé à la poudre de peau.

Les résultats obtenus offrent une grande constance, malgré les variations des quantités d'aldéhyde formique et d'acide chlorhydrique ajoutées.

C'est ainsi que trois dosages, effectués sur une même solution de québracho, en faisant varier suivant une progression géométrique les quantités de formol et d'HCl, nous ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Tannin :	25,45 p. 100	25,43 p. 100	25,48 p. 100.

alors que la méthode internationale donnait 24,26 p. 100. Une telle constance milite donc en faveur de cette méthode, que nous avons appliquée à différents tannins catéchiques.

Le formol en milieu chlorhydrique permet donc de classer et de différencier les matières tannantes et peut servir à doser les tannins catéchiques seuls ou en mélange avec d'autres tannins. La constance des résultats obtenus, ajoutée à la rapidité et à la simplicité du mode opératoire, rend ce mode de dosage susceptible d'applications dans l'examen des extraits et des jusées, et dans le contrôle en tannerie.

Ainsi, une extrait de palétuvier donnant par la méthode officielle internationale 40,09 % de matières tannantes a donné, dans deux essais 38,6 de tannin précipitable par le formol en milieu chlorhydrique.

Le même extrait mélangé à partie égale avec de l'extrait de châtaignier a donné 40,8 de tannin précipitable par le formol, c'est-à-dire le tannin afférent au palétuvier.

Dans un autre essai, on a dissous dans 500 cc. d'eau, 2 gr. 625 d'extrait sec de québracho titrant 70,8 % + 4 gr d'extrait de châtaignier titrant 34,9; on avait donc en solution :

Tannin de québracho	1,86
Tannin de châtaignier	1,276

1. Ne précipite pas à l'ébullition. Précipite par refroidissement ou au bain-marie.

Digitized by Google

On a trouvé en tannin de québracho précipité par le formol chlorhydrique, 1,892 au lieu de 1,86.

Le filtrat acide provenant de la séparation du précipité de québracho a été rendu ammoniacal et maintenu au bain-marie, jusqu'à disparition d'odeur ammoniacale, on a obtenu ainsi un second précipité représentant 0,87 de tannin attribuable au châtaignier, soit une différence de 0,46. La précipitation du châtaignier en milieu ammoniacal n'est donc que partielle et comme le filtrat ne se colore plus par l'alun de fer en présence d'acide acétique et qu'il ne précipite pas par la solution de gélatine du Dr PARKER, il est probable que la partie du tannin de châtaignier non précipitée est engagée dans une combinaison avec le formol où les réactions du tannin ne se produisent plus.

Sur la composition et les propriétés des sels qui prennent naissance dans le fixage des plaques au gélatino bromure et au gélatino chlorure d'argent

PAR MM. A. ET L. LUMIERE
Fabricants de plaques et papiers photographiques à Lyon.

ET A. SEYEWETZ.
Sous-directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon

Dans notre étude précédente sur la limite d'emploi des bains de fixage, nous avons montré que la quantité de bromure d'argent que dissout un poids déterminé d'hyposulfite de soude ne paraît correspondre à aucun des sels qui ont été considérés jusqu'ici comme prenant naissance dans l'action du bromure d'argent sur l'hyposulfite de soude.

On admet, en effet, que les sels haloïdes d'argent se dissolvent dans l'hyposulfite de soude en donnant des sels doubles analogues à ceux qui se forment par l'action du nitrate d'argent sur l'hyposulfite de soude. Ces sels sont différents suivant qu'on opère en présence d'un excès ou d'un défaut d'hyposulfite de soude. Dans le premier cas, on admet que la combinaison se forme avec 3 molécules d'hyposulfite de soude et 2 molécules de sel haloïde d'argent et qu'elle répond à la formule :

$$2(S^2O^3Na^2) + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$$

Dans le deuxième cas, on admet que les deux sels réagissent en proportions équimoléculaires et donnent la combinaison suivante :

$$S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$$

Nous nous sommes proposé d'examiner si les sels doubles qui prennent naissance dans le fixage des plaques ou des papiers aux sels haloïdes d'argent ont bien la composition qu'on leur a attribuée jusqu'ici.

A) *Bromure d'argent.* — Si l'on sature dans l'obscurité des solutions à 15 % et 45 % d'hyposulfite de soude, par du bromure d'argent récemment précipité et bien lavé, cette saturation exige 63 grammes de bromure d'argent pour 1 litre d'hyposulfite de soude à 15 % tandis que les quantités calculées de bromure d'argent qui correspondraient aux formules des sels doubles connus seraient :

pour le sel $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$ ..... 114 gr.
pour le sel $2(S^2O^3Na^2) + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$ ..... 76 gr.

Dans le cas de la solution d'hyposulfite à 45 %, la quantité de bromure d'argent dissous est 205 grammes par litre, soit sensiblement 3 fois plus qu'avec l'hyposulfite à 15 %.

Digitized by Google

Les solutions ainsi obtenues ont été filtrées et on a analysé le résidu non dissous, après en avoir éliminé par lavages répétés les sels solubles. Nous avons reconnu que ce résidu est constitué par du bromure d'argent pur, quel que soit l'excès de sel haloïde que l'on mette en contact avec la solution d'hyposulfite de soude. Ce résultat semble contraire à l'hypothèse admise jusqu'ici de la formation du sel $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$. Ce sel étant, en effet, très peu soluble dans l'eau on l'aurait retrouvé mélangé à l'excès de bromure d'argent. De plus, la solution saturée, une fois filtrée, reste limpide et aucun sel insoluble ne se dépose. Nous avons cherché à isoler les sels doubles contenus dans cette solution, d'une part par évaporation fractionnée à basse température, d'autre part en additionnant la solution de son volume d'alcool.

Dans le premier cas il se dépose dans la solution de petites quantités de sulfure d'argent qu'on sépare par filtration au fur et à mesure de sa formation. Lorsque la liqueur est suffisamment concentrée, les paillettes blanches nacrées qui se sont déposées sont essorées à la trompe, lavées avec une très petite quantité d'eau, égouttées sur briques en plâtre, puis séchées vers 40°.

Si l'on évapore les eaux-mères, on peut obtenir une deuxième et même une troisième fraction qui ont toutes un aspect comparable à celui de la première fraction.

Au lieu d'évaporer la solution, on peut l'additionner de son volume d'alcool. On obtient alors un précipité huileux qui se rassemble au fond du liquide et qui se prend bientôt en une masse cristalline blanche.

On peut éviter cette précipitation sous forme huileuse et obtenir des cristaux bien définis. Pour cela, on additionne d'abord la solution d'une quantité suffisante d'alcool pour produire un léger louche persistant et à ce moment on ajoute quelques cristaux de la substance, on agite alors très fortement en versant une quantité suffisante d'alcool pour terminer la précipitation et on abandonne le liquide à la cristallisation pendant quelques heures.

Les cristaux ainsi obtenus sont essorés à la trompe, lavés à l'alcool, égouttés sur brique en plâtre puis séchés à l'étuve vers 60°.

Ce produit ainsi que les diverses portions recueillies dans l'évaporation fractionnée de la solution saturée ont été soumis à l'analyse. On y a dosé le soufre, l'argent et le sodium.

Dans ce but, on chauffe la substance en tubes scellés, vers 230° avec de l'acide nitrique concentré qui transforme l'argent en nitrate et le soufre en acide sulfurique, puis on évapore le produit de l'oxydation après addition d'acide chlorhydrique pour chasser l'acide nitrique et précipiter l'argent à l'état de chlorure que l'on pèse. L'acide sulfurique est dosé à l'état de sulfate de baryte et le sodium à l'état de sulfate de soude.

Voici les résultats de ces analyses pour 100 grammes de substance :

	Evaporation fractionnée de la solution saturée de bromure d'argent dans l'hyposulfite de soude à 15 o/o et 45 o/o			Précipitation par l'alcool de la solution saturée de bromure d'argent dans l'hyposulfite de soude	Résultats calculés pour	
	Première fraction	Deuxième fraction	Troisième fraction		$S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$	$2(S^2O^3Na^2) - S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$
Soufre	28,2	28,3	28,2	28,3	25,39	28,2
Argent	31,7	31,8	32	31,6	42,85	31,76
Sodium	13,6	13,4	13,4	13,5	9,12	13,53
Eau de cristallisation	5,3	5,3	5,3	5,3	3,5	5,3

Digitized by Google

Ces résultats montrent que malgré l'excès de bromure d'argent, c'est le sel $2(S^2O^3Na^2) + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$ *qui a pris naissance, sel très soluble dans l'eau, et non le sel* $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$, *comme on l'admet généralement.*

Ce sel se présente en paillettes nacrées blanches, sa saveur est fortement sucrée, il est très soluble dans l'eau froide (solubilité 60 % à 15°). La solution diluée (au 1/1000e) se décompose lentement avec formation de sulfure d'argent à l'état très divisé qui colore la liqueur en brun sans se déposer.

Les solutions plus concentrées, jusqu'à 5 %, sont stables et peuvent être portées vers 100° sans qu'il se forme de sulfure d'argent. Cette décomposition se produit pourtant quand on maintient quelque temps la solution à l'ébullition. A la lumière ces solutions déposent lentement du sulfure d'argent.

Au-dessus de 5 %, les solutions laissent déposer peu à peu avec une rapidité et une abondance d'autant plus grande qu'elles sont plus concentrées des cristaux transparents bien définis qui sont insolubles dans l'eau et dont nous avons fait l'analyse après les avoir débarrassés par lavages répétés à l'eau de toute trace d'eau-mère.

L'analyse a eu lieu après oxydation par l'eau de brôme l'attaque par l'acide nitrique étant très lente.

Voici les résultats trouvés :

	Calculé pour $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$.	
Soufre	25,37	25,39
Argent	42,78	42,85
Sodium	9,10	9,12
Eau de cristallisation...	3,56	3,5

Ce composé insoluble dans l'eau a donc la constitution que l'on a attribuée jusqu'ici au sel double résultant de l'action du nitrate d'argent sur un défaut d'hyposulfite de soude.

Il possède, du reste, toutes les propriétés indiquées pour ce corps, dont la plus caractéristique est en dehors de son insolubilité dans l'eau, son instabilité à la chaleur. Chauffé, il noircit déjà vers 60° en donnant naissance à du sulfure d'argent. Ce corps semble donc s'être formé par l'action de l'eau sur le sel renfermant deux molécules d'hyposulfite de soude pour 1 molécule d'hyposulfite d'argent [1]. Ce dernier ne paraît pas être celui qui prend naissance dans la saturation de l'hyposulfite de soude à 15 % par le bromure d'argent, puisque pour 1 litre de cette solution on n'emploie que 63 grammes de bromure d'argent au lieu de 76 grammes qui correspondent au sel en question.

La solution obtenue paraît correspondre d'après le calcul à un sel double obtenu avec 5 molécules de bromure d'argent pour 9 molécules d'hyposulfite de sodium. Ce composé est sans doute instable et n'existe qu'en solution puisqu'on n'isole que le sel qui correspond à l'action de 2 molécules de bromure d'argent pour 3 molécules d'hyposulfite de sodium.

B) *Chlorure d'argent.* — Nous avons constaté que si l'on sature par un excès de chlorure d'argent précipité, une solution d'hyposulfite à 15 % en opérant dans l'obscurité, on peut, contrairement à ce qui a lieu pour le bromure d'argent, en dissoudre sensiblement le même poids que celui qui correspond à la formation du sel $S^2O^3Ag^2 + 2S^2O^3Na^2$, soit 58 grammes de chlorure d'argent pour 150 grammes d'hyposulfite cristallisé.

Si l'on filtre la solution qui a été en contact avec l'excès de chlorure d'argent, elle laisse déposer peu à peu, au bout de quelque temps, une quantité notable d'un composé en gros cristaux transparents très réguliers, insolubles dans l'eau qui a des propriétés très voisines de celles qui ont été indiquées pour le sel double :

1. Cette décomposition se produit en partie déjà quand on essaye de purifier ce sel en le dissolvant dans l'eau et en le reprécipitant immédiatement par l'alcool. On obtient alors un composé en paillettes blanches qui n'est plus que partiellement soluble dans l'eau et qui est vraisemblablement formé par un mélange des deux sels doubles :

$$Na^2S^2O^3 + Ag^2S^2O^3 + H^2O \text{ et } 2\,(Na^2S^2O^3) + Ag^2S^2O^3 + 2H^2O$$

Digitized by Google

$$Ag^2S^2O^3 + Na^2S^2O^3 + H^2O$$

L'analyse de la substance après plusieurs lavages à l'eau pour éliminer toute trace d'eaux-mères, donne les résultats suivants :

	Trouvés	Calculés pour la formule $Ag^2S^2O^3+Na^2S^2O^3+2H^2O$
Soufre	24,36	24,6
Argent	40,99	41,1
Sodium	8,75	8,81
Eau de cristallisation...	6,7	6,9

Ce composé contient donc 1 molécule d'eau de plus que le sel double insoluble que nous avons obtenu dans le cas du bromure d'argent. En précipitant la solution aqueuse, par son volume d'alcool et en opérant comme nous l'avons indiqué pour la solution saturée de bromure d'argent on obtient un précipité blanc en paillettes qui est un mélange de deux corps.

Ce composé n'est pas, en effet, entièrement soluble dans l'eau et laisse un résidu cristallin notable.

L'analyse de ce dernier corps donne les résultats suivants:

	I	II	III
Soufre	32,3	31,06	»
Argent	38,3	37,7	39,7
Sodium	10,7	»	»

On voit que cette composition qui n'est pas constante paraît intermédiaire entre celle des deux combinaisons qui ont été isolées avec le bromure d'argent. L'alcool précipite donc sans doute dans le cas du chlorure d'argent un mélange en proportions variables du sel renfermant deux molécules d'hyposulfite de soude pour une molécule d'hyposulfite d'argent et du sel renfermant molécules égales de ces deux hyposulfites.

Si l'on sépare par filtration la partie insoluble de ce mélange et qu'on la purifie par plusieurs lavages à l'eau, on obtient un corps en petits cristaux transparents que sa composition et ses propriétés ont permis d'identifier avec le corps répondant à la formule:

$$S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O.$$

On obtient également ce même corps si l'on abandonne à elle-même la solution-mère d'où ont été séparés ces cristaux insolubles. Les propriétés de cette solution coïncident avec celles que nous avons signalées pour la solution du sel double $2S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$. Nous n'avons pu isoler ce sel double à l'état pur. En effet, quand on cherche à le précipiter de la solution aqueuse ou à l'évaporer on obtient toujours un composé partiellement soluble dans l'eau et on retrouve dans le résidu le sel insoluble :

$$S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O.$$

*
* *

En résumé, la dissolution du bromure d'argent et du chlorure d'argent dans l'hyposulfite de soude ne paraît pas donner naissance aux mêmes sels doubles. Ces composés sont bien, dans les deux cas, des hyposulfites doubles d'argent et de sodium, mais leur composition diffère notablement de celle qu'on leur a attribuée jusqu'ici. Elle paraît être la même avec des solutions à 15 % qu'avec des solutions de concentration trois fois plus grande.

Dans le cas du *bromure d'argent,* on peut supposer que la solution saturée dans l'hyposulfite est formée par un sel double obtenu avec 5 molécules de bromure d'argent pour 9 molécules d'hyposulfite cristallisé.

Ce sel qui n'existe qu'en solution abandonne facilement par évaporation lente ou précipitation par l'alcool le sel double :

Digitized by Google

$$2(S^2O^3Na^2) + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$$

qui en solution aqueuse suffisamment concentrée se transforme peu à peu en sel double insoluble dans l'eau :

$$S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$$

Dans le cas du *chlorure d'argent,* la saturation de l'hyposulfite de soude a lieu avec une quantité de sel haloïde d'argent qui correspond sensiblement à la composition :

$$2(S^2O^3Na^2) + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$$

mais la solution saturée laisse déposer un sel double insoluble ayant la formule:

$$S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$$

Enfin, on isole de cette solution les deux mêmes sels doubles qui ont été séparés dans le cas du bromure d'argent.

Conclusions d'ordre pratique.

Ces résultats bien que donnant lieu à une interprétation différente de celle admise jusqu'ici, confirment néanmoins le danger que présente l'emploi des solutions fixatrices employées jusqu'à saturation.

On a à craindre, en effet, la formation du sel double insoluble et instable qui prend naissance soit directement, dans le cas du chlorure d'argent et se dépose sur les épreuves sans qu'on puisse l'éliminer; soit indirectement et beaucoup plus difficilement dans le cas du bromure.

C'est donc surtout dans le cas du fixage des plaques ou papiers au chlorure d'argent qu'il faut éviter d'utiliser les solutions d'hyposulfite jusqu'à ce qu'elles soient saturées de sel haloïde d'argent.

Action de l'eau et des solutions développatrices sur la sensibilité à la lumière *DES PLAQUES AU GÉLATINO-BROMURE D'ARGENT*

Par MM. A. et L. LUMIERE
Fabricants de plaques et papiers photographiques à Lyon,
et A. SEYEWETZ.
Sous-directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon

Nous avons remarqué que si l'on imprègne des plaques au gélatino-bromure d'argent soit avec l'eau, soit avec des solutions révélatrices, on diminue leur sensibilité à la lumière dans des proportions variables suivant la nature de ces plaques.

Cette chute de sensibilité se produit aussi bien en humectant simplement les plaques qu'en les immergeant pendant l'exposition.

Nous nous sommes proposé d'examiner ce phénomène pour tâcher d'en tirer des conclusions pratiques concernant l'éclairage des laboratoires pendant le développement et aussi pour déterminer l'influence de l'état hygrométrique de l'air sur la sensibilité des préparations.

Deux séries d'essais ont été faits les uns portant sur la sensibilité générale des préparations et les autres sur leur sensibilité chromatique. Pour les premiers on a utilisé comme source lumineuse une lampe à incandescence, pour les autres la lumière solaire.

Digitized by Google

Nos essais ont porté sur les variétés de plaques suivantes :

Emulsion rapide { Plaque Lumière, étiquette bleue.
Plaques Lumière, orthochromatiques, série A.
» Lumière, orthochromatiques, série B.
» Lumière, panchromatiques.
» X, étiquette rose.
» Y, américaines.

Emulsion lente. — Plaque Lumière, étiquette rouge.

I. — Essais concernant la sensibilité générale.

Dans ces essais on a éliminé l'influence de la température du révélateur et de la durée du développement, en exposant en même temps que chaque plaque soumise à l'expérience une plaque sèche témoin d'une même émulsion.

Cette exposition a eu lieu dans un même chassis, formant cuvette, divisé en deux compartiments dont l'un recevrait la plaque sèche témoin et l'autre la plaque immergée dans l'eau ou le révélateur.

Les parois de la cuvette recevant les deux plaques étaient opaques et la partie supérieure de cette cuvette pouvait être obturée totalement ou en partie par un volet permettant de faire sur chaque plaque une série d'expositions de durée croissante en démasquant successivement les différentes portions de la plaque. Celle-ci a été divisée ainsi en plusieurs bandes dont l'une n'a pas été exposée et les autres ont reçu des expositions dont les durées entre elles sont comme les nombres 1, 2 et 3.

Pour chaque variété de plaques on a examiné la perte de sensibilité résultant d'une immersion préalable dans les liquides suivants :

A. — 1° Immersion dans l'eau seule, développement avec révélateur normal au diamidophénol.

2° Immersion dans révélateur au diamidophénol et développement dans ce même révélateur.

B. — 1° Immersion dans l'eau seule et développement à l'hydroquinone carbonate.

2° Immersion dans révélateur à l'hydroquinone carbonate et développement dans ce révélateur.

C. — 1° Immersion dans l'eau seule et développement à l'acide pyrogallique acétone.

2° Immersion dans révélateur pyrogallique acétone et développement dans ce révélateur.

Dans une deuxième série d'essais, les plaques, au lieu d'être exposées sous la couche liquide ont été simplement humectées au moyen d'un pinceau avec l'eau ou les solutions.

Les résultats de ces deux séries d'essais ont été identiques. Ils nous ont montré qu'avec l'eau ainsi qu'avec les divers révélateurs employés, la perte de sensibilité est à peu près la même quand on utilise une lampe électrique à incandescence, comme source lumineuse. La perte de sensibilité n'est donc pas due à l'absorption des radiations lumineuses par la couche liquide recouvrant la plaque.

Les plaques « Sigma » et les plaques étiquette bleue subissent une très forte perte de sensibilité, les plaques ortho-chromatiques série A, les plaques X, les plaques américaines Y, les plaques lentes (étiquette rouge) ne subissent qu'une faible diminution, les plaques orthochromatiques série B et les plaques panchromatiques paraissent conserver à peu près leur sensibilité initiale.

Les plaques Sigma sont celles pour lesquelles ce phénomène est le plus marqué ; leur sensibilité devient quatre à cinq fois moindre que celle des plaques non mouillées. Cette propriété nous a même permis de développer sans voile appréciable des plaques Sigma normalement exposées, après les avoir plongées quelques secondes dans l'eau, en éclairant le laboratoire, avec une lampe à incandescence jaune, de 16 bougies en nous plaçant à une distance d'environ 3 mètres de la lampe et en exa-

Digitized by Google

minant l'image par transparence à deux reprises, la première fois après 2 minutes et la deuxième fois après 3 minutes.

Les plaques étiquette bleue développées dans les mêmes conditions et toutes les autres séries de plaques, sauf les plaques lentes, donnaient un voile très marqué.

Influence de la quantité d'eau absorbée sur la perte de sensibilité.

La chute maxima de sensibilité par l'action de l'eau ayant lieu avec les plaques Sigma, nous avons cherché à déterminer dans le cas de ces plaques:

1° La quantité d'eau nécessaire pour que la diminution de sensibilité commence à être appréciable.

2° La quantité d'eau nécessaire pour provoquer la diminution maxima de sensibilité.

Dans ce but, nous avons exposé des plaques Sigma sous une cloche dans une atmosphère saturée d'humidité et comparé leur sensibilité à des plaques Sigma témoin, après les avoir laissé séjourner dans l'atmosphère humide pendant des temps variant de 2 minutes à 5 heures. Nous avons reconnu que pour une température de 15° environ, la perte de sensibilité devient appréciable après un séjour d'une demi-heure dans la cloche et qu'elle devient maxima (environ 4 à 5 fois moins sensible que la plaque initiale) lorsque l'action de l'air saturé d'humidité a été maintenue pendant environ 4 heures.

Si l'on détermine les poids d'eau relatifs que renferme la plaque après un séjour d'une demi-heure puis de 4 heures dans l'atmosphère saturée d'humidité on trouve les nombres suivants:

Quantité d'eau renfermée dans une plaque 13 × 18, 0 gr. 128.

Quantité d'eau renfermée dans une plaque 13 × 18, après un séjour d'une demi-heure dans l'air saturé d'humidité, 0 gr. 1334.

Quantité d'eau renfermée dans une plaque 13 × 18, après 4 heures de séjour dans l'air saturé d'humidité, 0 gr. 288.

Influence de la dessiccation sur la sensibilité.

Il y avait lieu de déterminer, d'une part, si la perte de sensibilité produite par absorption d'humidité est permanente ou bien si la simple dessiccation à l'air ramène la plaque à sa sensibilité primitive, d'autre part si la dessiccation à 100° ou par séjour très prolongé dans un exsiccateur à acide sulfurique permet de constater une augmentation de sensibilité.

Dans le premier cas, la plaque a repris sa sensiblité initiale, dans le deuxième cas une augmentation de sensibilité n'a pu être constatée au-dessus de la sensibilité normale.

II. — Essais concernant la sensibilité chromatique.

Dans ces essais on a photographié le spectre solaire au moyen d'un spectographe et en employant les diverses plaques déjà utilisées dans les expériences précédentes. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau suivant.

Les résultats précédents montrent que pour un même liquide qui mouille la plaque, il y a dans certains cas des différences notables entre les effets produits par l'action de la lumière blanche et ceux constatés dans chaque région spectrale isolée.

Il y a lieu de remarquer qu'on obtient des pertes de sensibilité variables suivant les révélateurs avec lesquels on a imprégné les plaques lorsqu'on utilise le soleil comme source lumineuse, tandis que les différences sont très peu marquées avec les divers révélateurs, comme nous l'avons vu plus haut, quand on emploie une lampe à incandescence ordinaire.

Digitized by Google

Désignation de la plaque	Nature du liquide qui mouille la plaque	Perte approximative de la sensibilité de la plaque mouillée par rapport à la plaque initiale non mouillée.					
		Dans le violet	Dans le bleu	Dans le vert	Dans le jaune	Dans l'orangé	Dans le rouge
Plaque Lumière Σ	Eau	3/4 au 4/5	Comme p. violet	Perte totale	Néant	Néant	Néant
	Révélateur au diamidophénol	3/4 au 4/5		id.			
	» à l'hydroquinone.	2/3 au 3/4		2/3 à 3/4			
	» à l'acide pyrogallique	2/3 au 3/4		2/3 à 3/4			
Plaque Lumière étiquette bleue	Eau	1/2	Comme p. violet	Comme p. violet	Néant	Néant	Néant
	Révélateur au diamidophénol	0/2					
	» à l'hydroquinone.	0/4					
	» à l'acide pyrogallique	1/2 à 2/3					
Plaque Lumière orthochromatique série A	Eau	0/2	Comme. p. violet	0/2	0/2	Néant	Néant
	Révélateur au diamidophénol	0/2		2/3	2/3		
	» à l'hydroquinone.	3/5		2/3	2/3		
	» à l'acide pyrogallique	3/5		2/3	2/3		
Plaque Lumière orthochromatique série B	Eau	0/4	Comme p. violet	Comme p. violet	Comme p. violet	Néant	3/4 Perte totale
	Révélateur au diamidophénol	3/4					
	» à l'hydroquinone.	0/2					2/3 Perte totale
	» à l'acide pyrogallique	0/2					
Plaque Lumière panchromatique	Eau	0/3	Comme p. vialet.	Cemme p. violet	Perte totale	Perte totale	Perte totale
	Révélateur au diamidophénol	3/4					
	» à l'hydroquinone.	—					
	» à l'acide pyrogallique	—					
Plaque X étiquette rose	Eau	0/4	Comme p. violet	Comme p. violet	Néant	Néant	Néant
	Révélateur au diamidophénol	0/2					
	» à l'hydroquinone.	—					
	» à l'acide pyrogallique	—					
Plaque américaine Y	Eau	Très faible	0/00	0/2	Néant	Néant	Néant
	Révélateur au diamidophénol	Très faible	0/00	Perte totale			
	» à l'hydroquinone.	—	—	—			
	» à l'acide pyrogallique	—	—	—			
Plaque Lumière lente étiquette rouge	Eau	0/2	0/2	Néant	Néant	Néant	Néant
	Révélateur au diamidophénol	0/2	0/2				
	» à l'hydroquinone.	—	—				
	» à l'acide pyrogallique	—	—				

Digitized by Google

CONCLUSIONS.

Les résultats obtenus précédemment permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Les plaques au gélatino-bromure d'argent subissent une perte de sensibilité lorsqu'elles sont imprégnées d'eau ou de révélateur ; elles reprennent leur sensibilité initiale après dessiccation à l'air. Par contre, leur sensibilité n'augmente pas après dessiccation complète.

2° Cette perte de sensibilité varie avec la nature de la plaque employée, elle est beaucoup plus marquée avec les plaques Lumière Sigma qu'avec toutes les autres plaques.

3° La chute de la sensibilité varie peu pour une même plaque dans les différentes régions du spectre néanmoins c'est dans le jaune et dans le vert qu'elle semble être le plus marquée.

4° Ces propriétés peuvent être mises à profit dans l'éclairage des laboratoires pour le développement des plaques de grande sensibilité.

BIBLIOGRAPHIE

La Russie agricole devant la crise agraire, par Alexis YERMOLOFF. In-8°, 343 pages. Paris, lib. HACHETTE et Cie.

M. YERMOLOFF est un spécialiste des questions agricoles. Par ses travaux, il a pu se faire élire membre correspondant de l'Académie des Sciences dans la section d'économie rurale et membre, au titre étranger, de la Société d'Agriculture de France.

De plus, grâce à son expérience en matière agraire, il a su attirer l'attention de l'Empereur de Russie, qui l'appela à la direction du Ministère de l'Agriculture et des domaines à Saint-Pétersbourg. Il fut l'un des premiers à soutenir devant le tsar l'idée de la convocation d'une Assemblée législative appelée à réaliser les réformes nécessaires pour enrayer le mouvement révolutionnaire.

Comme ministre, M. YERMOLOFF a fait preuve d'une très grande activité et de connaissances approfondies. Par l'autorité dont il jouissait et la confiance qu'il inspirait, la plupart des progrès récents dont il parle dans son livre ont été réalisés avec le concours du Ministère qu'il dirigeait ou sur son initiative. On lui fut unanimement reconnaissant des efforts qu'il dépensait à soutenir les intérêts des agriculteurs et les défendre contre les excès et la mauvaise volonté d'une bureaucratie toute puissante.

Mais la direction du Ministère de l'Agriculture lui fut enlevée, on ne sait trop pourquoi, avant d'avoir réalisé les réformes les plus urgentes.

La refonte du régime agraire se place au premier plan de ces réformes. On parle souvent, à l'étranger, de la misère des paysans russes, souvent sans la connaître suffisamment. M. YERMOLOFF la dépeint sous les couleurs les plus sombres, mais il indique les remèdes à y appliquer, en même temps qu'il flétrit les procédés odieux par lesquels les agitateurs anarchistes ont induit en erreur les populations rurales. Il montre l'abîme dans lequel les solutions révolutionnaires feraient tomber la richesse agricole de la Russie. Il étudie en outre les formes de la propriété, communale ou individuelle, plus ou moins propice à la production agricole, des conditions économiques qui rendent un pays plus ou moins prospère, de l'état plus ou moins avancé de la culture humaine, dont dépendent les résultats du labeur journalier des travailleurs ; les conditions physiques du pays qui permettent d'obtenir le maximum de production, ainsi que les conditions climatériques et géologiques. Il s'étend surtout sur la région centrale de la Russie, région de la « terre noire », unique en Europe par sa fertilité inépuisable. Cet ouvrage écrit avec une rare compétence par un propriétaire agriculteur, constitue une étude très documentée de philosophie agricole et d'économie sociale, et mérite d'être lu et médité par les agronomes, les économistes, les sociologues et enfin par tous ceux qui s'intéressent aux choses de Russie.

Dr GILLOT.

Hygiène individuelle du Travailleur (Etude hygiénique, sociale et juridique),

Digitized by Google

par le Dr René MARTIAL, avec préface de M. le Sénateur STRAUSS. Un volume in-18, relié toile. Prix : 4 francs. Lib. GIARD et BRIÈRE, Paris (1907).

Parmi les nombreux livres relatifs à l'hygiène qui ont paru au cours des dernières années, celui-ci a l'incontestable mérite de traiter un sujet qui ne devrait pas être nouveau, en se plaçant, non pas au point de vue du magister, mais à celui de l'intéressé, de l'ouvrier. L'auteur auquel ses nombreux voyages, sa pratique médicale et ses observations sociologiques ont enseigné à voir le monde, a voulu, a fait l'effort nécessaire et rare, pour s'intéresser au prolétariat, il est allé hardiment et généreusement vers ceux qui peinent et ne reçoivent jamais le prix de leur labeur, pour savoir comment ils souffrent et comment on pourrait les soulager. De cette exploration, dans ce prolétariat qui nous coudoie et qui est cependant si loin de nous, il a rapporté le présent livre, dont on pourrait dire qu'il est le développement de la fameuse apostrophe de DANTON : « Après le pain, le premier besoin du peuple, c'est l'éducation ».

Plein de précieux préceptes d'hygiène, de critiques justifiées, de documents vécus, ce livre constitue pour tous les sociologues : médecins, hygiénistes, juristes, membres du corps législatif, fonctionnaires, un exposé critique très complet de l'état actuel des questions relatives à l'hygiène individuelle, en même temps qu'il est, pour les anciens, et en particulier pour les secrétaires de syndicats, un vade-mecum indispensable. Comme le dit M. le Sénateur STRAUSS dans sa préface, ce livre est celui d'un éducateur populaire plein d'ardeur dans sa tâche, plein de foi pour l'avenir ; d'un médecin social qui ne s'arrête point aux vues théoriques, mais va droit aux faits, semant la vérité sans souci des murmures que peut soulever sa courageuse initiative. Suivant l'heureuse expression de M. STRAUSS, « il lie partie » avec les intéressés ; c'est par là que le livre du Dr René MARTIAL se distingue résolument et complètement de tout ce qui a pu être écrit sur un sujet semblable. Complété par une étude juridique des plus consciencieuses où l'on trouve : l'exposé de notre législation ouvrière actuelle, les critiques dont elle est justiciable, les réformes à y apporter, les vœux des éléments syndicaux à ce sujet, des documents très curieux au sujet de l'inspection du travail et un exposé critique du projet de loi relatif à l'assimilation des maladies professionnelles aux accidents du travail, que nos législateurs devraient lire et méditer.

En résumé : livre nouveau dans son esprit et dans sa forme, hygiène individuelle du travailleur, hygiène syndicaliste, peut être d'apparence révolutionnaire, mais avant tout fondée sur l'observation la plus sincère et la plus avisée, par conséquent vrai. — X.

L'analyse chimique en sucreries et raffineries de cannes et de betteraves, par Ch. FRIBOURG, chimiste à la Société des Sucreries et Raffineries d'Egypte. Préface de H. PELLET. In-8° de 390 pages, avec 51 fig. Broché, 12 fr. 50 ; cartonné, 14 francs. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris (1907).

Depuis quelques années, s'occupant de contrôle chimique en Sucrerie et Raffinerie et, depuis six ans, chargé de la direction du Laboratoire de la Sucrerie et Raffinerie d'El Hawamdieh (Egypte), M. FRIBOURG eut souvent à former des aides pour le seconder. Il s'est toujours efforcé de leur faire comprendre, et de leur expliquer, sous la forme la plus simple, le détail des opérations chimiques qui leur étaient demandées. Ce nouvel ouvrage est un recueil de tous ces conseils et renseignements, ainsi que la description des méthodes à employer pour arriver facilement à l'analyse des produits sucrés, provenant de la canne et de la betterave.

Dans la première partie, l'auteur fait d'abord un historique de la fabrication et du raffinage du sucre ; puis il décrit les méthodes générales de détermination des éléments principaux des matières sucrées, c'est-à-dire eaux et matières sèches, sucre, glucose, matières minérales.

La deuxième partie comprend l'application de toutes ces méthodes générales aux différents produits, matières premières, jus, sirops, masses-cuites, sucres, égouts et mélasses que l'on rencontrera en Sucrerie et Raffinerie.

Enfin, dans la troisième partie, il traite de l'analyse des différents produits que l'on a à examiner en Sucrerie et Raffinerie, tels que calcaire, chaux, charbons, noir animal, bleu d'outremer, albumine de sang, engrais divers, etc., méthodes décrites simplement, de façon que les aides, déjà un peu exercés à la pratique des manipulations, puissent facilement arriver à les utiliser.

C'est, en résumé, un excellent livre, très pratique, que les nombreux intéressés consulteront utilement. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

A quelles conditions doit satisfaire le lait destiné à l'alimentation de l'homme et à celle du nourrisson

Rapport présenté au troisième Congrès international de Laiterie

PAR FRANCIS MARRE,

Expert chimiste près la Cour d'appel de Paris et le tribunal civil de la Seine,
Chef du laboratoire des recherches chimiques au pavillon de chirurgie de l'hôpital Sainte-Anne.

A la question ainsi posée : « A quelles conditions doit satisfaire le lait destiné à l'alimentation de l'homme et à celle du nourrisson », il est impossible, dans l'état actuel de la science, d'apporter une réponse qui soit à la fois précise et définitive. Dire, en effet, avec la plupart des hygiénistes et des médecins, que le lait doit être pur au point de vue chimique comme au point de vue bactériologique, c'est formuler une assertion simpliste peut-être, mais dépourvue de tout sens exact tant que la pureté chimique et bactériologique du lait n'aura pas été définie, et c'est sur l'établissement même de cette définition que doivent uniquement porter les recherches.

Dans le rapport qu'il a présenté sur la question qui nous occupe, au 2e Congrès international de laiterie (Paris, 1905), le Dr Henri DE ROTHSCHILD a indiqué que le lait destiné à la consommation humaine doit remplir un certain nombre de conditions faute desquelles il ne peut être considéré que comme impropre à l'alimentation. Ce lait doit être pur et intégral, c'est-à-dire tel qu'il a été recueilli au pis de la femelle laitière, non écrêmé, non additionné de lait écrêmé; suffisamment frais pour ne pas tourner à l'ébullition; indemne enfin de tout microorganisme pathogène.

Les travaux des bactériologistes contemporains ont fixé les règles qui doivent être suivies pour obtenir autant que possible le lait à l'état aseptique: toutes ces règles vous sont familières, Messieurs, et ce n'est le lieu de rappeler ici ni les principes de la traite microbiologiquement propre, ni ceux qui doivent présider à la manipulation et au transport du lait, ni les doctrines modernes sur le passage à travers la glande mammaire des germes dont la femelle laitière peut être envahie, ni, par suite, les précautions diverses qui doivent être prises pour écarter de la consommation un lait contaminé dans sa source.

D'autre part, les chimistes ont depuis longtemps fait porter leurs recherches sur le dosage des éléments constitutifs et des principes utiles que renferme le lait: les conclusions de leurs études vous sont connues, mais il faut reconnaître qu'elles sont encore, à l'heure actuelle, sans grande signification et sans grande portée. Les nombreuses analyses effectuées ont établi, il est vrai, des chiffres moyens, généralement admis pour caractériser les doses normales de tous les principes utiles du lait, mais ces chiffres mêmes, pour si indiscutables qu'ils soient à certains égards, n'en sont pas moins toute autre chose que l'expression d'une vérité intrinsèque: ils fixent des moyennes, et vous serez tous de mon avis quand j'affirmerai qu'elles sont peut-être utiles à connaître, au point de vue légal et pour servir de base aux actions judiciaires, que les Pouvoirs Publics de toutes les nations civilisée intentent contre les fraudeurs, mais qu'elles sont insuffisantes quand on leur demande de caractériser d'une façon absolue ce que doit être un produit organique aussi peu constant que le lait. Une même femelle laitière, recevant tous les jours la même nourriture, soumise à un régime de vie strictement invariable, traite aux mêmes heures et dans des conditions identiques, fournit un lait qui n'a pas toujours une composition chimique invariable. C'est là un fait qui, pour si invraisemblable qu'il puisse paraître de prime abord aux yeux des personnes non averties, n'en existe pas moins, et que de nombreux observateurs ont constaté sans toutefois parvenir à en élucider les causes. Il faut donc l'admettre sans l'expli-

Digitized by Google

quer, et, en en faisant état, se demander s'il n'y a pas une conclusion intéressante à en tirer.

Cette conclusion, Messieurs, je vous demande la permission, sinon de la dégager, au moins de montrer comment elle pourra l'être, en m'autorisant de données strictement physiologiques.

*
* *

On considère, en clinique, comme un quasi-axiome, que cet état d'équlibre qu'on appelle « la santé » ne peut être exactement défini, mais peut, par contre, être caractérisé d'une façon satisfaisante. Les points sur lesquels se fonde cette caractérisation sont nombreux et divers, mais peuvent toutefois être résumés par ceci, que la santé normale comporte le jeu régulier de toutes les fonctions et de tous les organes. L'auscultation pulmonaire, la détermination du rythme cardiaque, la mesure de la tension sanguine, la palpation et la percussion viscérales, les épreuves dynamométriques et esthésiométriques, l'examen et l'analyse des sécrétions et des excrétions, sont autant de procédés qui peuvent être mis en œuvre pour l'affirmer ou l'infirmer. Mais il est pratiquement impossible de les employer tous, sauf dans des cas exceptionnels, et, le plus souvent, l'observateur se borne à demander à quelques-uns d'entre eux des indications qui sont tenues pour véridiques quand elles sont concordantes. Inversement, on demande à la discordance des indications ainsi fournies et à l'anormalité aperçue grâce à elles de déceler l'état de non-santé et de donner en même temps des directives pour la lutte à entreprendre contre lui. La médecine curative moderne s'appuie donc à la fois sur la clinique proprement dite et sur les résultats des recherches poursuivies au laboratoire. Ces recherches, qui se sont multipliées en même temps que précisées au cours des dernières années, commencent à donner des probabilités si fortes qu'en bien des cas on peut les considérer comme confinant à la certitude. C'est ainsi, par exemple, que l'établissement des rapports urologiques et leur comparaison permet de constater avec une approximation très suffisante, la valeur des échanges physiologiques élémentaires et de conclure à leur intégrité ou à leur modification dans un sens ou dans l'autre.

*
* *

En examinant, soit à l'hôpital, soit dans la clientèle privée de quelques-uns de mes amis, un nombre important de nourrices, et en effectuant simultanément le dosage élémentaire de leur urine et de leur lait, je me suis aperçu que les variations constatées dans certains rapports urologiques s'accompagnent de variations concomittantes et de même sens dans les rapports existant entre la teneur en beurre et la teneur en caséine du lait : le rapport lactine/sels minéraux et le rapport eau/extrait sec présente des variations également certaines, mais dont la loi m'a échappé jusqu'ici. Mais ce n'est pas ce qu'on pourrait appeler une nouveauté définitive que je viens vous signaler, Messieurs: il serait pour le moment antiscientifique de conclure, et je veux me borner à appeler votre attention éclairée sur ce seul point que j'ai trouvé à peu près constant, qu'à un abaissement du coefficient azoturique correspond un abaissement proportionnel du coefficient beurre caséine. Je me propose de poursuivre ces recherches et de vous en soumettre les résultats lors de notre prochain Congrès. Je demande surtout aux savants devant qui j'ai l'honneur de parler de consentir à vérifier l'opinion que je leur soumets, et de vouloir examiner avec moi si elle n'aura pas un jour peut-être une conséquence féconde.

On pourra, en effet, si les recherches que je souhaite voir poursuivre la vérifient, dire sans sophisme: *Post hoc, ergo propter hoc,* et penser que l'abaissement du rapport beurre caséine a les mêmes causes physiologiques que l'abaissement du coefficient azoturique. Je crois arriver à établir, en outre, que l'abaissement du rapport lactine/sels minéraux est parallèle à celui du coefficient de déminéralisation, et que l'abaissement du rapport eau/extrait sec est également parallèle à celui du coefficient de désassimilation. Mais, je le répète, les observations concordantes que

Digitized by Google

j'ai faites jusqu'ici sont trop peu nombreuses encore pour m'autoriser à poser une conclusion ferme. Je vous signale seulement le point sur lequel vont porter mes travaux jusqu'à la date de notre prochain congrès, et je prie surtout avec instance le plus grand nombre possible d'entre vous de s'y associer en effectuant eux aussi dans leurs laboratoires les dosages simultanés de l'urine et du lait chez le plus grand nombre possible de nourrices et de femelles laitières.

On ne fait pas de la science avec des opinions et des théories, mais avec des faits; aussi vous serai-je reconnaissant de m'aider à rassembler un très grand nombre de faits et d'observations précises: de leur comparaison, des lois naîtront peut-être; et si, par prudence, je me refuse encore à les formuler devant vous, j'ai bon espoir qu'elles se dégageront telles que mes études actuelles me les font pressentir

Nous pourrons alors définir le lait pur comme étant le produit intégral de la sécrétion mammaire d'une femelle en étatde santé normal, indemne de tares et d'infections, bien nourrie et non surmenée.

*
* *

Les beaux travaux dont le résumé a été présenté à vos congrès antérieurs, sur la nutrition rationnelle des femelles laitières, sur l'influence de l'alimentation au point de vue de la sécrétion lactée, et sur l'importance de la sélection des races, ont à élucider déjà un nombre important de points obscurs et fixer les conditions optima de la production du bon lait. Ils seront utilement complétés par ceux dont j'ai tenu à vous signaler l'urgence, et de l'ensemble des connaissances qui pourront être ainsi acquises, il résultera la notion exacte de ce qu'est le lait pur. Il sera possible à ce moment de dire avec certitude que l'homme et le nourrisson ont exclusivement besoin de ce lait pur et qu'il est dangereux pour eux d'en consommer un autre.

Paris, 10 juillet 1907.

Analyses des pâtes de cacao

PAR VICTOR GENIN,

Chimiste principal au Laboratoire municipal

Ces analyses se rapportent à des cacaos, de provenance authentique, réduits en pâtes préparées industriellement au moyen des fèves torréfiées, décortiquées et dégermées. Ces pâtes constituent ce qui resterait d'un chocolat pur après enlèvement du sucre et des aromates. Pour chaque sorte les cinq premiers nombres donnent l'analyse immédiate. On trouve ensuite la théobromine (méthode de KUNZE), l'extrait alcoolique (alcool à 80°), le sucre inverti contenu dans cet extrait, les cendres, les cendres solubles dans l'eau, leur alcalinité calculée en K^2O; on a calculé aussi les deux derniers résultats pour 100 parties de cendres.

La matière grasse a été étudiée par M. PONS, chimiste principal.

Les nombres de l'oléoréfractomètre de M. FERDINAND JEAN ont été obtenus avec de la matière grasse extraite par l'éther de pétrole : nous en spécifions l'emploi, page suivante, car on sait que les déviations peuvent être différentes, suivant le solvant.

Travail fait au Laboratoire municipal.

Digitized by Google

PROVENANCES	Bahia	Para nº 1	Para nº 2	Caraque nº 1	Caraque nº 2	Carupano nº 1	Carupano nº 2	Trinidad nº 1
Eau	2	2,70	1,80	2,52	2,10	2,50	2,15	2,8
Matière grasse	54,60	55,50	56,90	52,80	54,70	53,60	54,13	55,7
Tourteau — Extrait aqueux	11,10	9,80	11,10	11,80	11	11,90	11,60	12,1
Tourteau — Hydrates de carbone de l'insoluble	10,08	10,33	9,80	10,15	10,62	10,80	11,07	9,5
Tourteau — Cellulose et autres matières insolubles	22,22	21,67	20,40	22,73	21,58	21,20	21,05	21,7
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0
Théobromine o/o du cocao	1,59	1,56	1,44	1,47	1,48	1,60	1,50	1,3
Extrait alcoolique (alcool à 80°) id.	9,10	9,10	9,62	9,57	7,97	9,12	8,60	9,1
Sucre inverti (calculé en glucose) dans l'extrait alcoolique id.	1,50	1,50	1,60	1,90	1,80	1,60	1,50	1,5
Cendres totales id.	2,90	2,82	3,13	3,30	3,40	3,18	3,56	3,0
Cendres solubles dans l'eau id.	1,06	1,18	0,93	1,24	1,10	1,26	1,35	1,2
Leur alcalinité en K^2O id.	0,39	0,41	0,38	0,47	0,43	0,52	0,55	0,5
Cendres solubles dans l'eau o/o de cendres	38	41,8	29,7	37,6	32,4	39,6	37,9	43,3
Leur alcalinité en K^2O. id.	13,4	14,6	12,1	14,2	12,6	16,3	15,4	17,5
Matière grasse — Point de fusion	30°,2	28°,8	29°	31°,4	30°,8	31°	29°,6	31°,2
Matière grasse — Indice de Hübl	41,6	35,4	36	37	37,3	36,5	36,3	36,6
Matière grasse — Indice de Kœttstorfer	191	191,8	191,5	193	191,3	192	192,5	192
Matière grasse — Réfractomètre Ferdinand Jean	—15	—19	—19	19	—19	—19	-19	—18,5

LA MÉTHODE DES CULTURES PURES

TRAITEMENT DE CHOIX DES ENTÉRITES INFANTILES

PAR LE Dr J. MATILLON.

Pour détruire les putréfactions intestinales et pallier leurs conséquences inévitables sur les viscères et l'état général, ce n'est pas à l'acide lactique officinal qu'il faudra s'adresser, son action est transitoire et le plus souvent insuffisante.

C'est aux ferments lactiques, car en les introduisant dans l'intestin, on ensemencera la muqueuse et l'on parviendra à transformer la flore nocive existante en flore favorable antiputride.

Voilà ce qui résulte des remarquables travaux du professeur METCHNIKOFF.

Mais ce que METCHNIKOFF et ses élèves ont surtout mis en lumière, c'est la nécessité d'utiliser les microbes lactiques (Voir *Etudes sur la nature humaine*, Paris, 1906, et *Essais optimistes*, Paris, 1907) sélectionnés, c'est-à-dire à l'état de pureté absolue et capables, d'autre part, de fournir une quantité considérable d'acide lactique naissant.

Digitized by Google

	Sanchez n° 1	Sanchez n° 2	Martinique n° 1	Martinique n° 2	Guadeloupe	Sainte Lucie n° 1	Sainte Lucie n° 2 lot mûr	Sainte Lucie n° 2 lot plus vert	Grenada n° 1	Grenada n° 2	Accra (Afrique) n° 1	Accra (Afrique) n° 2	Congo
,94	3,40	2,12	2,40	2,74	2,24	2,08	2,53	2,81	3,10	3,05	2,54	1,96	2,51
,70	53,27	52,50	54,70	53,20	54,40	56,10	54,80	53,40	54,20	54	54,90	53,80	54,90
,90	11,40	12,50	11,60	12,30	12,30	10,90	11,50	11,90	10,40	11,90	10,20	11,70	11,20
,20	9,10	10,48	9,15	9,60	9,17	9,50	10,30	10,83	9,51	10,34	10,54	10,19	11,84
,26	22,83	22,40	22,15	22,16	21,89	21,42	20,87	21,06	22,79	20,71	21,82	22,35	19,55
,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
,30	1,74	1,86	1,65	1,55	1,54	1,49	1,60	1,48	1,59	1,68	1,58	1,62	1,50
,90	10,32	11,28	10,79	11,20	11,80	8,90	10,10	10,42	9,82	10,70	7,20	12,06	7,95
,55	1,50	1,60	1,60	1,60	1,50	1,55	1,50	1,40	1,50	1,40	1,50	1,50	1,50
,15	3,21	3,43	2,91	3,28	2,72	2,95	3,30	3,32	2,85	2,99	2,56	3,12	2,60
,35	1,11	1,10	1,05	1,22	0,85	0,97	0,92	1,06	1,09	1,10	0,75	0,90	0,90
,56	0,42	0,46	0,40	0,51	0,40	0,33	0,35	0,44	0,40	0,45	0,35	0,37	0,32
,9	34,6	32,1	36,1	37,2	31,4	32,9	27,9	31,9	38,1	36,8	29,3	28,8	34,6
,8	13,1	13,4	13,7	15,5	14,7	11,2	10,6	13,3	14	15	13,7	11,9	12
,	30°,8	30°,8	31°,2	31°,8	31°,2	31°	30°,6	31°	31°,2	30°,4	31°,4	30°,4	31°
,5	37,8	39,8	37,4	37,7	37,9	36,8	38,6	36,4	36,2	36,8	36,8	38,3	36,4
,2	192,5	191,5	192,5	190,5	191	192,5	192,2	191,8	192	192,2	191,5	191,2	191,8
,5	—18	—16	-19	—17	—17,5	—19	16,5	—17,5	—18	—18	—19	—17	—17,5

Ces auteurs firent donc appel au bacille bulgare qui, seul parmi ces microbes, produit jusqu'à 25 et 30 gr. d'acide lactique par litre et ils associèrent ce bacille bulgare à certains microbes paralactiques rigoureusement sélectionnés. Ils appelèrent cette association la « Lactobacilline », et cette substance qui est l'aboutissement des recherches entreprises à l'Institut Pasteur, peut être définie ainsi. C'est le moyen, sans dangers, d'ensemencer l'intestin par un ferment lactique puissant et contrôlé d'avance par une rigoureuse bactériologie.

Déjà par cette définition le praticien connaît le caractéristique de la Lactobacilline. Elle aura des propriétés plus énergiques que celles du Képhir ou du Yahourth, et jamais elle ne présentera comme eux des microbes indifférents ou nuisibles et des fermentations anormales.

La physiologie, tout d'abord, s'empara de la Lactobacilline. M. Belonowsky montra que les souris soumises à ce ferment deviennent plus robustes, ont une progéniture plus nombreuse et que leurs déjections ne restent pas putrides. Herter et Cohendy prouvèrent qu'elle diminue la quantité des éthers sulfo-conjugués de l'urine, en rapport avec les putréfactions intestinales. Combe, de Lausanne, traçait des courbes expliquant la diminution urinaire du phénol et de l'indol.

La lecture de ces divers travaux nous a poussé à utiliser dans notre pratique la Lactobacilline, et son action dans l'entérite infantile nous a paru tellement sûre

Digitized by Google

que nous n'hésitons pas à la signaler aux praticiens. (Voir : *Essais optimistes*, page 221 et 222 ; *British Medical Journal*, 1897, 29 décembre, p. 1.848; *Annales de l'Institut Pasteur*, 1906; *Remarques sur le Lait aigri*, METCHNIKOFF, Paris, 1906).

Il s'agit de quelques enfants de 6 mois à 3 ans, les uns atteints de diarrhées vertes, les autres de diarrhées banales et quelques-uns de choléra infantile.

Nous avons ordonné chez eux le lait aigri à la Lactobacilline, que nous faisions mélanger au lait du biberon fortement sucré. Les doses utilisées ont été les suivantes : un quart à un demi-litre de lait aigri par 24 heures pour les diarrhées banales et la diarrhée verte un demi à un litre dans les cas de choléra infantile. Pour cette médication, l'âge de l'enfant nous paraît sans importance. Ce ferment lactique est sans danger et nous avons seulement proportionné les doses à la gravité du mal et aussi à l'affaiblissement plus ou moins accentué de ces petits malades. Il faut savoir, en effet, que ce lait aigri est un énergique reconstituant. Sa caséine est à l'état soluble et s'absorbe rapidement, il renferme, en outre, une assez forte proportion de phosphates dont il faut tenir compte au point de vue thérapeutique.

Dans ces quelques cas, nous n'avons eu à enregistrer que des guérisons complètes. La diarrhée s'atténuait en 24 heures et disparaissait ensuite. La fétidité des selles et leur coloration anormale ne restaient guère au delà du deuxième jour. Le ballonnement du ventre, l'état douloureux, les vomissements cessaient aussi et l'état général ne tardait pas à se relever. Au bout de 4 à 5 jours, une semaine au maximum, tous nos cas de diarrhées verte et de choléra infantile avaient complètement disparu. Les malades supportaient aisément leur nourriture habituelle, les forces renaissaient.

A notre avis, le lait aigri à la Lactobacilline est le remède de choix des entérites infantiles. Il agit, en effet, par son pouvoir antiputride et ses propriétés reconstituantes. Aucun autre remède, croyons-nous, ne présente à la fois ces deux précieuses qualités.

Par la suite, ces mêmes enfants furent soumis au lait aigri, à doses plus faibles, pendant 2 ou 3 semaines, et ils n'ont plus accusé jamais le moindre trouble entéritique.

Chez l'**adulte**, la Lactobacilline nous paraît être un bon traitement de l'entérocolite chronique, de la constipation, de la dyspepsie intestinale et éruptions cutanées d'origine digestive. Par deux fois aussi, nous l'avons utilisée chez des brightiques, et l'albumine a dès lors sensiblement diminué. Dans presque tous les cas nous avons employé les Comprimés de Lactobacilline. Ils sont dosés à 0 gr. 30 , et il faut en donner 3 à 6 par jour en les faisant suivre de l'absorption de sucre sous n'importe quelle forme. Le régime alimentaire ordonné était simplement le moins azoté possible; nous le faisons varier d'ailleurs avec les modifications spéciales à chaque maladie. Un régime végétarien ou demi-végétarien est celui qui, en général, convient le mieux. Il ne faut jamais négliger l'ingestion suffisante de sucre parce qu'il est l'aliment indispensable des microbes lactiques.

Le professeur METCHNIKOFF vante les effets du ferment lactique au point de vue hygiénique. D'après cet auteur, et ses idées sont reprises par M. DE FLEURY, ces microbes paraîtraient retarder l'apparition de la sénilité. Certains accoucheurs préconisent aussi la Lactobacilline dans l'hygiène de la grossesse.

Quant à nous, l'indication de la Lactobacilline comme moyen préventif est formelle chez les enfants, à l'époque du sevrage et chez les petits débiles à l'approche des chaleurs. Dans les deux cas, la Lactobacilline utilisée sous forme de Lait aigri ou de poudre (2 à 3 gr. par jour) a certainement empêché souvent l'éclosion des troubles intestinaux. (Voir: *Quelques conseils pour devenir vieux*, 1907.)

Le Dr BONNET, d'Anvers, signalait récemment, qu'à l'œuvre du lait pour les petits, l'usage de la Lactobacilline en poudre avait donné d'excellents résultats contre la diarrhée verte et l'entérite banale.

Nous sommes heureux de trouver dans ces faits, comme dans ceux publiés par BROCHET, RIBOT, NIGOUL, ROSENTHAL, GOTTSCHALK, etc., la confirmation clinique de nos propres observations.

Digitized by Google

Il faut donc être reconnaissant au professeur METCHNIKOFF d'avoir non seulement précisé le rôle des putréfactions intestinales, mais de nous avoir donné le moyen de les combattre. Il ne suffit pas, en effet, d'introduire dans l'économie des microbes lactiques, il faut les étudier à l'avance et connaître exactement leur puissance et leur innocuité.

A ce point de vue, la transformation de la flore putride en flore protectrice, grâce à la Lactobacilline, c'est-à-dire aux cultures pures nous semble un véritable progrès. (Voir: *Rapport sur le service à l'Œuvre du lait pur pour les petits*, Anvers, 1907.)

BIBLIOGRAPHIE

Les Parfums, les Médicaments et les Produits photographiques, par A. LIGNON, professeur à l'Ecole pratique de commerce de Narbonne, et L. BLANC, pharmacien de 1re classe. 1 vol. in-16 de 96 pages, avec 19 figures ; cartonné, 1 fr. 50. Lib. J.-B. BAILLIÈRE et fils. Paris (1907).

Les trois industries des « parfums », des « médicaments » et des « produits photographiques », dont l'étude fait l'objet du nouveau volume publié par MM. LIGNON et BLANC, dans l' « Encyclopédie technologique et commerciale », ont une caractéristique commune ; c'est d'être, pour une large part, tributaires de la chimie et de devoir aux progrès de cette science leur remarquable développement actuel.

Mais, quelle qu'ait été l'importance industrielle prise par les produits synthétiques, ils ne sont pas parvenus à supprimer l'emploi des produits naturels correspondants, auxquels continuent d'avoir recours la parfumerie et la pharmacie. Aussi a-t-on étudié concurremment dans ce travail les substances fournies par la nature et celles qu'élabore l'industrie chimique.

En traitant des parfums, on a pu ainsi mettre en lumière non seulement les importantes conquêtes réalisées sous la poussée de la science chimique, mais encore les perfectionnements apportés dans ces dernières années à l'extraction des principes aromatiques contenus dans les végétaux.

En ce qui concerne les médicaments, on a passé une revue d'ensemble de tout ce qui relève du produit médicinal ; la condensation à laquelle le cadre de l'Encyclopédie a obligés les auteurs, permettra d'englober d'un regard rapide la variété et l'étendue considérables de la science pharmaceutique.

Quant aux produits usités en photographie, ce ne sont, à quelques rares exceptions près, que des composés préparés chimiquement ; on a surtout insisté sur ceux dont l'emploi est spécial à la photographie ou qui trouvent un débouché relativement considérable dans la pratique de cet art (sels d'argent et d'or, révélateurs, etc.).

Enfin, au sujet de chacune des classes de substances, on a fourni des données permettant d'apprécier l'importance du mouvement commercial dont ces articles sont l'objet. — X.

L'Urine au point de vue chimique et médical, analyse simplifiée, avec la signification et l'interprétation physiologique et clinique des résultats, par le Dr Ch. BLAREZ, Professeur de Chimie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, Directeur du Laboratoire des Analyses Médicales. Un vol. in-18 1908, avec fig. 3 francs. Lib. A. MALOINE, Paris (1907).

« L'Urine au point de vue chimique et médical », tel est le titre d'un petit volume dû à M. le Professeur Ch. BLAREZ, de la Faculté de Médecine de Bordeaux. Les traités d'analyses des urines sont nombreux, mais celui qui vient d'être publié, s'écarte de tous les précédents par un cachet d'originalité qui fait de cet ouvrage une œuvre scientifique et propre à l'auteur. Si, en effet, on parcourt le volume avec attention, on peut constater que chaque point de l'analyse des urines a fait de la part du Dr BLAREZ, le sujet d'une étude approfondie et qu'à côté des méthodes de recherches ou de déterminations déjà connues, l'auteur explique qu'il les a modifiées, simplifiées, perfectionnées dans le but de les rendre tout à la fois exactes, commodes et rapides à exécuter. C'est ainsi que l'auteur a créé des appareils nouveaux pour le dosage de l'urée, de l'azote total des urines, pour la préparation de l'hypobromite de soude, un nouvel appareil cryoscopique simplifié, une méthode pour le dosage volumétrique de l'acide urique, des considérations sur la densité des urines, une nouvelle méthode d'évaluation de l'acidité urinaire libre et totale. Enfin, une nouvelle manière de représenter les

Digitized by Google

résultats analytiques en les comparant à ceux que fournissent une urine normale type de même densité, et qui permet de voir d'un seul coup d'œil les variations des rapports urologiques que l'urine examinée présente.

On lira également, avec le plus grand intérêt, les considérations physiologiques et pathologiques qui se rattachent aux principaux éléments constitutifs des urines ; de même qu'en un chapitre spécial, un véritable petit traité de séméiologie urinaire, dans lequel l'auteur, avec une prudence qui n'a d'égale que sa haute science en la matière, se contente de n'exposer que des faits bien précis et suffisamment étudiés pour qu'il soit permis de les prendre en sérieuse considération. — X.

Les Nouveautés chimiques pour 1907, par C. POULENC, docteur ès-sciences. 1 vol. in-8° de 347 pages, avec 203 figures : 4 francs. Lib. J. B. BAILLIÈRE et fils. Paris (1907).

M. POULENC conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons en particulier une nouvelle balance permettant de déterminer la densité des corps solides et une nouvelle chambre noire pour projections, sans qu'il soit nécessaire de faire l'obscurité.

Dans le second chapitre se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouvera décrit l'appareil de d'ARSONVAL, pour la distillation et la dessiccation dans le vide, basé sur l'utilisation de l'air ou de l'acide carboniques liquides ; de nouveaux appareils à extraction, de nombreux types d'appareils pour la préparation des gaz.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

On y trouvera la description du nouveau transformateur électrolytique des courants redressés.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouvera de nouveaux appareils pour l'analyse des laits et des vins.

Dans le cinquième et dernier chapitre sont classés les appareils intéressant la bactériologie, où l'auteur décrit en particulier un nouvel appareil pour l'obtention industrielle des microorganismes cultivés. — X.

Fabrication des colles animales, par V. CAMBON, ingénieur des arts et manufactures. In-8° de 216 pages, avec 50 fig. Broché. Prix : 6 francs. Lib. H. DUNOD et E. PINAT. Paris (1907).

Cet ouvrage est l'œuvre d'un auteur particulièrement compétent puisqu'il fut longtemps à la tête d'une des plus importantes fabriques françaises de colle et de gélatine, M. Victor CAMBON, ingénieur des arts et manufactures.

Ce dernier a été bien inspiré en n'alourdissant pas son livre par la description de procédés de fabrication anciens plus ou moins empiriques et démodés. Par contre, il a rassemblé les méthodes scientifiques nouvelles, reconnues aujourd'hui les plus avantageuses et les seules à conseiller.

C'est donc un travail original et bien personnel, dont l'utilité paraît incontestable, tant pour les fabricants que pour leur clientèle.

Nous n'hésitons pas à affirmer que la lecture de cet ouvrage, le plus complet qui existe sur la matière, marquera l'origine d'une ère de progrès pour cette délicate industrie.

Le chapitre des analyses des matières premières et des colles et gélatines nous semble, entre tous, magistralement traité, et c'est avec un particulier intérêt que nous avons lu le procédé aussi simple que rigoureux imaginé par M. CAMBON, pour déterminer la valeur marchande des colles et gélatines. Sa méthode comble une lacune que déploraient jusqu'ici vendeurs et acheteurs. — X.

Les Obturateurs. Achat, essais, usage. Par H. WURTZ. Un vol. broché avec 32 figures. Prix : 2 francs. Lib. H. DESFORGES, Paris (1907).

L'auteur a essayé, dans ce petit livre, de donner aux amateurs des notions pratiques sur le choix et l'usage des obturateurs. Leurs différentes variétés sont examinées successivement, et les expériences très simples que l'on doit faire pour reconnaître les qualités et les défauts de l'instrument sont décrites en détail. Le photographe pourra ainsi facilement se garder de l'achat d'un mauvais outil, et mieux se servir de celui qu'il a acheté, principalement par la connaissance exacte des temps de pose qu'il emploie. Une place importante a été réservée aux obturateurs de plaque, ces obturateurs de l'avenir.

Le livre est accompagné de nombreuses figures et de la reproduction de quelques clichés. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

Limite de la précision dans le dosage des éléments fertilisants

PAR HENRI ROUSSET,
Ancien chimiste à la Station agronomique de l'Aisne.

Encore qu'il ne s'agisse ici d'aucune recherche nouvelle, nous croyons cependant notre travail répondre à un urgent besoin. Rien n'est plus souvent méconnu que la façon exacte dont il convient de chiffrer les résultats des analyses pour ne mentionner que les décimales dont on peut garantir la parfaite exactitude.

Nous nous bornerons à examiner le dosage des éléments fertilisants dans les engrais — il eut été impossible de pouvoir traiter la question en général avec suffisamment d'exemples et de détails. — Plusieurs raisons nous guidaient ainsi. La chimie analytique des engrais est des plus importante par le nombre des transactions qui se font sur ses données; les analyses y sont souvent faites rapidement, en séries, sur des matières pour la plupart très hétérogènes. Et tandis que la précision y est moindre, on l'exagère peut-être davantage. Enfin, nous sommes rompus à la pratique de ces analyses. — Aussi bien, ce travail est-il moins une étude, une compilation, que de simples réflexions appuyées des notes de pratique d'un praticien.

MUNTZ, parlant au nom du Comité des Stations agronomiques et après avoir longuement traité la question, conclut: « En général, quand « les résultats sont « rapportés à 100 de matière analysée, le maximum de précision que l'on puisse « espérer ne dépasse pas une unité de la première décimale. »

Cependant, on voit couramment des bulletins d'analyse signés de chimistes réputés, voire officiels, mentionner des décimales de l'ordre des dix millièmes, des cent millièmes du poids global du produit analysé (0,01 et 0,001 %)[1].

« On s'imagine que le nombre de décimales est l'indice d'une plus grande exactitude »[2]. Les chimistes qui, évidemment, savent à quoi s'en tenir sur la valeur des dernières décimales indiquées, ont voulu ainsi faire montre dans l'esprit de leurs clients d'une précision assurément admirable ; l'exemple de quelques-uns a entraîné presque tous les autres.

Il en résulte, tout d'abord, je dirai, un manque de dignité : on affirme, sur la foi de l'analyste une chose que l'on ignore absolument. Et surtout de nombreux inconvénients pratiques: les industriels, les commerçants, les agriculteurs voient journellement discorder les résultats d'analyses contradictoires de mêmes produits. J'ai entendu dire par l'un d'eux que, tels les augures du temps passé, deux chimistes ne se pouvaient assurément pas rencontrer sans rire!

Ce sont ces faits qui m'ont donné l'idée de traiter à nouveau la question. Elle se prête d'autant mieux à l'examen que, dans l'application choisie, les éléments fertilisants de valeur commerciale soient N, P^2O^5, K^2O, sont en très petit nombre; il est ainsi possible d'étudier pour chacun une méthode de dosage type — celle des méthodes officielles la plus généralement usitée — en notant, au fur et à mesure de la description l'erreur inhérente à chaque opération, partant l'approximation totale définitive qui en résulte, le dosage terminé.

Pour éviter d'inutiles répétitions, il convient d'examiner en particulier dans chacun des différents facteurs généraux l'imprécision que nous serons appelés à rencontrer plusieurs fois au cours de l'examen des méthodes et d'en apprécier une fois pour toutes, l'approximation relative.

1. MUNTZ. — *Rapport à M. le ministre de l'agriculture sur les méthodes à suivre pour l'analyse des matières fertilisantes.*
2. MUNTZ. — *Loc. cit.*
3. AULARD.— (*Bull. Ass. Chim. Suc. Dist.*) donne dans une analyse signée d'un nom éminent : « sucre à l'état de saccharose : 4,495 %; matières azotées : 0,237 % » (1907, page 1358).

Digitized by Google

L'ÉCHANTILLONNAGE.

L'échantillonnage ne consiste pas seulement à rendre parfaitement homogène l'échantillon reçu au laboratoire, mais c'est aussi l'action de prélever cet échantillon. La loi sur le commerce des engrais prévoit formellement le cas, les échantillons doivent être prélevés par la Station agronomique ou le Professorat d'agriculture et dans certaines conditions indiquées [1].

MUNTZ [2] évalue *a priori* à 1 % du principe dosé l'erreur tolérable; il nous semble plus pratique de ramener les chiffres au pourcentage de la matière totale analysée, ils seront ainsi plus aisément comparables.

Dans les engrais résiduaires à faible valeur (gadoues de villes, poudrettes de Bondy) on trouve un tel assemblage hétéroclite de matières les plus diverses : débris animaux et végétaux, pierres, boue, tessons de bouteilles, clous, ardoises, qu'il est impossible, quelques précautions que l'on prenne, de trouver dans deux prélèvements différents, des richesses en N concordantes à moins de 0,2 % près. Et, d'un autre côté, dans les engrais chimiques à teneur élevée (NO^3Na, KCl), les différences de 0,6 à 1 % signalées par MUNTZ sont heureusement exceptionnelles. Le pourcentage ramené au total de matière analysée est donc pratiquement plus exact.

On peut chiffrer l'erreur due à l'échantillonnage imparfait de 0,1 à 0,2 %; encore est-ce un chiffre souvent dépassé dans certains engrais particulièrement riches (sangs desséchés à haute teneur d'N, phosphates précipités) où l'on opère sur une prise d'essai très réduite; et dans les engrais par trop hétérogènes, où, d'ailleurs, la méthode d'échantillonnage à SO^4H^2 [3] est cause de nouvelles erreurs. Il est évidemment impossible de justifier les chiffres indiqués par une démonstration, mais leur valeur n'en est pas moindre pour cela; ils résultent de nombreuses contre-analyses d'un même produit; le prélèvement des échantillons successifs et leurs analyses ayant été faites par le même personnel. J'ajouterai que ce sont plutôt des minima.

LA PESÉE.

Il y a chez les constructeurs de balance, le même esprit d'exagération que chez les auteurs de bulletins cités plus haut; s'il est très facile de ménager sur une règle à cavaliers 100 parties égales au lieu de 10, la balance ne permet pas toujours pour cela d'apprécier sûrement et pratiquement les dixièmes de mg.

Avec une bonne balance, déjà usagée, pesant jusqu'à 100 gr., du type que l'on rencontre le plus souvent dans les laboratoires agronomiques (COLLOT, CURIE, BECKERS ou SARTORIUS, de 250 à 500 francs), on ne pèse, en pratique courante qu'à moins de 1 mg. près. La plupart des analyses d'engrais se faisant sur une prise d'essai de 1 gramme, l'erreur relative est de 1/1000, soit 0,1 %.

Outre l'approximation semblable de la pesée finale dans les méthodes pondérales, celle-ci subit une autre influence, celle du facteur employé pour passer du poids du produit pesé à celui du corps cherché.

VIVIER [4] prenant comme exemple le dosage de la potasse, signale des résultats variant entre eux de plus de 1 %, selon l'application au même poids de coefficients calculés avec les différents poids atomiques de K.

VOLUMÉTRIE.

On a souvent signalé l'inexactitude de la verrerie jaugée du commerce; nous négligerons cette cause d'erreur; l'analyste devant la vérifier avant l'emploi. On sait aussi qu'il existe entre le litre métrique et le litre de MOHR une différence atteignant 2 grammes par litre d'eau et, quoique le choix soit définitif maintenant, l'état de chose n'a pas été sans amener de regrettables confusions.

1. Décret du 10 mai 1889.
2. *Loc. cit.*
3. GRANDEAU. — *Traité d'analyses des matières agricoles.*
4. Congrès de chimie de Paris, 1900. *Compte Rendu.*

Digitized by Google

Mettant toutes choses au mieux, on doit considérer comme exact un ballon de 100 cc. juste à 0 cc. 1 près [1], soit une approximation de 0,1 %. Dans le jaugeage du même ballon au laboratoire, on ne peut opérer rigoureusement qu'à une goutte de liquide près (0 cc. 05), soit 0 cc. 05 %, chiffre qui peut être aisément doublé si l'on veut tenir compte de la température du laboratoire.

Ce qui, dans le dosage des liquides, donne pour chaque opération un ensemble d'erreurs pouvant, lorsqu'elles sont additives, atteindre 0,1 à 0,2 %.

Facteur personnel.

« L'exactitude des opérations ne dépend pas seulement des méthodes, elle dé-« pend aussi des opérateurs; il y a donc deux causes d'erreur qui tendent à éloi-« gner les chiffres obtenus dans l'analyse du chiffre vrai; l'erreur inhérente au « procédé, l'erreur personnelle à l'analyste » [2]. C'est un fait bien connu des commerçants en engrais où toutes les ventes se font sur analyses, que certains chimistes trouvent dans le dosage de certains éléments des résultats différents de ceux obtenus par leurs collègues, et en diffèrent toujours dans le même sens.

Le facteur personnel a des causes multiples : pertes inévitables; évaporation des liquides sur les filtres; volume des précipités dans le fioles jaugées dont on néglige souvent de tenir compte; précipités incomplètement lavés ; projections, entraînements; la plupart n'ont heureusement qu'un effet absolument négligeable et certaines erreurs peuvent en compenser d'autres. Il est impossible de les chiffrer; il nous suffira de les avoir signalées à l'appui de notre thèse.

Dosage de l'azote [3]

C'est celui dans lequel les conditions sont les plus favorables à la précision extrême du dosage. La matière échantillonnée est pesée (prise d'essai normale, 0 gr. 5 à 2 gr.) attaquée à SO^4H^2. NH^3 est déplacé par NaOH et reçu dans un volume donné de liqueur acide titrée que l'on neutralise ensuite avec une liqueur alcaline également titrée. En admettant pour la pesée et les deux mesures de volume une approximation de 0,1 %, on a le pourcentage d'azote à 0,3 % près. Chiffre corroboré par la pratique; il arrive très fréquemment d'obtenir une telle différence entre deux dosages de la même matière, faits simultanément de la même façon, avec les mêmes produits, par un même opérateur.

Dosage de P^2O^5 [4].

Une prise de 1 gramme (1) d'engrais exempt de Mg est broyée dans la solution de citrate. Le mélange est jaugé à 100 cc. (2), on filtre, et prélève 25 cc. (3) ou l'on précipite P^2O^5 à l'état de $MgNH^4PO^4$, on filtre, lave, dissout le précipité dans NO^3H, et titre (4) à la liqueur de $NO^3(UO)^2$. Soit 4 opérations faites chacune à moins de 0,1 % près, donnant pour le chiffre en résultant une approximation de 0,4 %.

Dosage de K^2O [5].

L'engrais est pesé, calciné pour éliminer NH^3, repris à H^2O chaude, on précipite les sulfates par une solution de $Ba(OH)^2$, filtre, ajoute un excès de $(CO^3)^3(NH^4)^4H^2$, porte à l'ébullition, filtre, évapore en ajoutant $(CO^2H)^2$, calcine au rouge sombre, reprend à H^2O chaude, filtre, acidifie à HCl, évapore, ajoute $PtCl^4$, évapore à sec, laisse digérer dans C^2H^5OH, filtre et lave sur filtre taré, dessèche et pèse. Les trois pesées: prise d'essai, tare du filtre, pesée finale, donnent une

1. Tolérance de la Commission Impériale des poids et mesures de Berlin et du laboratoire d'essais officiels de verrerie jaugée,
2. Muntz. *Loc. cit.*, p. 2.
3. Gaillot. — *Bull. St. agronomique de l'Aisne.* 1897.
4. Rousset. — *R. G. C.*, 1907.
5. Muntz. *Loc. cit.* p. 12.

Digitized by Google

approximation de 0,3 %, qui sera largement dépassée si l'on songe au grand nombre de manipulations ci-dessous énumérées.

Nous n'examinerons pas le dosage de CaO dont la valeur commerciale est nulle et qui n'offre par conséquent aucun intérêt dans les analyses d'engrais; au demeurant, nous arriverions à un résultat analogue.

On peut conclure que dans les analyses commerciales d'engrais la précision certaine reste inférieure à trois unités de la première décimale. Ainsi tombe l'objection qui justifiait l'emploi de deux décimales; à savoir qu'à « arrondir » le chiffre tel qu'on l'avait obtenu, on risquait d'augmenter l'erreur et de fausser ainsi la première décimale. — Puisque celle-ci elle-même n'est pas sûrement exacte, on peut, sans crainte, l'augmenter ou la réduire à moins de 0,05 %.

Il est possible, d'ailleurs, dans beaucoup de cas (dans toutes les analyses volumétriques) d'amener tout naturellement l'emploi d'une seule décimale. Il suffit d'opérer avec des liqueurs titrées spéciales telles que la quantité employée en cc. et dixièmes donne directement le pourcentage de l'élément dosé.

Il convient donc de ne chiffrer, dans les pourcentages d'éléments fertilisants, que la première décimale, de bien indiquer que l'on ne peut même répondre de son exactitude. Et de faire remarquer en toute occasion ce qu'a de ridicule et de puéril l'emploi de décimales représentant, par exemple, des cent-millièmes du total de la matière analysée ; de chiffres que l'on sait parfaitement ne pouvoir être que faux; d'un usage que l'on ne peut expliquer qu'avec des raisons qui ne prouvent guère en faveur de ceux qui s'y conforment.

Marle, Août 1907.

Etude sur la fabrication d'un savon à base de peroxyde de sodium

SON EMPLOI COMME AGENT DE BLANCHIMENT

PAR M. FRANCIS J. G. BELTZER (1),
Ingénieur-chimiste. — Expert-conseil,
Professeur de chimie aux associations polytechnique et philotechnique.

INTRODUCTION.

Nos connaissances actuelles sur le blanchiment des textiles, et en général, sur le blanchiment des diverses matières commerciales, peuvent surtout se résumer dans l'emploi des composés oxydants [1].

Nous devons ajouter que, dans certains cas, l'emploi d'autres composés (comme l'acide sulfureux, dans le blanchiment de la laine, les hydrosulfites, etc.) sont quelquefois nécessaires.

Néanmoins, on peut dire que les composés oxydants ont une action générale de blanchiment sur les textiles et les diverses matières commerciales.

Qu'on emploie : le chlore, les hypochlorites, l'oxygène, l'ozone, l'eau oxygénée, les peroxydes, les sels oxygénés, les persels, etc... ; l'action est plus ou moins énergique, mais le résultat est presque toujours un blanchiment [2].

En dehors de l'emploi des composés oxydants, qui forment la base même des procédés de blanchiment, on utilise d'autres substances servant à préparer les matières à blanchir, de façon qu'elles puissent subir efficacement ensuite l'action blanchissante [3].

1. E. TASSEL. — « Blanchiment des fibres végétales » *R. G. M. C.*, 1900-1901.
2. L. VEREFEL. — « Blanchissage et apprêt du linge ». *R. G. M. C.*, 1905.
3. V. HOELBLING. Trad. par le Dr L. GAUTHIER. — *Matières de Blanchiment.*

Digitized by Google

Cette préparation consiste le plus souvent : en nettoyages, lavages, savonnages, lessivages, etc...., de la matière à blanchir.

Les principaux composés employés pour ces opérations, sont : les savons alcalins; les carbonates alcalins; les silicates alcalins; les hydrates alcalins, etc..., et quelquefois la chaux, l'alumine, etc....

Plusieurs auteurs ont également recommandé l'emploi des sulforicinates alcalins et sulfohuiles semblables; quelquefois même l'emploi des huiles minérales, du tétrachlorure de carbone, etc..., seuls ou en combinaison avec les sulforicinates alcalins ou les savons [1].

(Ces derniers composés, enlèvent facilement les taches accidentelles dont les tissus sont quelquefois imprégnés [2].)

Parmi les détersifs, on peut dire que les principaux qui concourrent d'une manière efficace au lessivage des textiles, sont les suivants :

1° Les savons alcalins. (Savons d'huile de ricin, savons de colophane, etc.)
2° Les carbonates alcalins. (Carbonates de soude ou de potasse.)
3° Les hydrates alcalins. (Soude ou potasse caustique.)
4° Les silicates alcalins. (Silicates de soude ou de potasse.)

Il est bien évident que les sulforicinates de soude ou de potasse sont aussi des excellents détersifs, mais les savons de ricin produisent un effet semblable [3].

Il est urgent de procéder en tout cas d'une façon judicieuse, pour le lessivage ou le savonnage des textiles.

La façon de procéder est aussi importante, dans bien des cas, que l'emploi de telle ou telle substance détersive.

Suivant les textiles en œuvre, on lessive à froid, ou à une température douce, ou à l'ébullition à air libre, ou enfin à l'ébullition sous pression [4].

On introduit la matière à blanchir dans la lessive aqueuse froide, et on monte la température quelquefois jusqu'à l'ébullition.

Dans le blanchiment des cotons, on lessive à l'ébullition, à l'air libre, ou sous pression de 2 atmosphères.

Dans le blanchiment du lin, on lessive à 80° ou 90° C. seulement, de façon à ne pas cuire la fibre, ni les gommes dissoutes dans les lessives [5].

Dans le blanchiment du jute et du phormium, on lessive aussi à basse température, en faisant circuler la lessive continuellement à travers les textiles.

La laine et la soie sont traitées le plus souvent à tiède, lorsqu'on emploie les lessives alcalines, etc....

Enfin, les poils et cheveux, sont traités à basse température.

Ces opérations bien conduites, ont pour but de dissoudre les gommes, les résines, les matières grasses, etc..., naturelles ou artificielles, qui imprègnent les fibres ou les tissus [6]. Les lessives qui tiennent en dissolution ces matières sont évacuées, et les textiles sont rincés avec des lessives neuves ou avec de l'eau douce, de façon à les laver complètement et les débarrasser de ces substances étrangères.

On obtient finalement un textile complètement ou presque exempt d'impuretés [7].

1. Cross et Parkes. — E. P. 25.076. 18 décembre 1899, 3 novembre 1900. « Emploi de savon, de soude, de silicate et d'huile minérale pour le lessivage des tissus de lin. — Vaporisage des tissus ainsi imprégnés, à l'abri de l'air ».

2. J. Stockhausen. — « Savon gélatineux au sulforicinate de soude et tétrachlorure de carbone ». B. F. 344.125, 26 août 1904 ; 25 oct. 1904.

3. G. Saget. — *Notes sur le Blanchiment.*

4. Francis J. G. Beltzer. — Voir l'ouvrage *La Grande Industrie tinctoriale.* H. Dunod et E. Pinat, Editeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris.

5. L. Tailfer. — *Traité pratique du blanchiment.*

6. Franz Erban. — « Les savons et les préparations grasses dans le blanchiment ». (*Zeits. Farben u. Textil-Ind.* **1905**, 501).

7. J. Depierre. — *Blanchiment des tissus de coton.* — V. Hoelbling. — *Matières de blanchiment.* — L. Tailfer. — « Blanchiment aux hypochlorites avec addition d'huile sulforicinate ». *Ind. Textile.* **1905**, 314. — H. Zeitschner. — B. F. 364.797. 31 mars, 28 juillet 1906. « Blanchiment au chlore gazeux. »

Digitized by Google

A ce moment, il peut subir efficacement l'action des composés oxydants qui contribueront au blanchiment total [1].

Parmi ces composés oxydants, le chlore et les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux, ont surtout prévalu pour le blanchiment des textiles végétaux. (Coton, lin, ramie, etc....) Le prix réduit de ces composés a contribué surtout au développement de leur emploi [2].

L'acide nitrique aussi a été préconisé pour le blanchiment des textiles végétaux et des textiles d'origine animale [3]. Enfin, dans le cas spécial qui nous occupe, les peroxydes métalliques et en particulier les peroxydes alcalins ont acquis dans ces derniers temps, une place importante parmi les agents de blanchiment [4].

La réalisation de la production industrielle du peroxyde de sodium à des prix de revient économiques, a permis son emploi et son application courante dans le blanchiment des textiles et des matières commerciales.

De nombreux procédés de blanchiment sont basés sur l'emploi de ce peroxyde.

Les uns ont pour base l'action directe du peroxyde de sodium, d'autres son action indirecte sous forme d'eau oxygénée. Partant directement de l'emploi du peroxyde de sodium comme agent de blanchiment, nous avons étudié un composé réunissant les divers éléments pratiques concourant à l'obtention d'un bon blanchiment.

Préparation d'un savon a base de peroxyde de sodium.

Propriétés du peroxyde de sodium. — Les peroxydes métalliques [5] et les peroxydes alcalins cèdent facilement leur oxygène.

En contact avec l'eau, les peroxydes alcalins dégagent leur oxygène ou forment des solutions peroxydées, suivant la quantité d'eau en œuvre.

Mélangé à sec avec des sels anhydres, comme le sulfate de cuivre, le sulfate de manganèse, etc..., le peroxyde reste intact, mais dès qu'on le met en contact avec l'eau, il dégage de suite son oxygène. (Brevets Jaubert. *Oxylithe.*) Nous basant sur cette particularité, nous avons essayé de préparer un savon anhydre, et d'incorporer dans sa masse, une certaine quantité de peroxyde de sodium en poudre.

Fabrication. — A cet effet, nous avons procédé comme il suit :

Nous avons saponifié, à sec, de l'huile de ricin acide, extraite par le sulfure de carbone, des résidus de pression. La saponification s'effectue parfaitement avec du carbonate de soude (sel Solvay) préalablement séché et calciné. Dans une chaudière en fer chauffée à feu nu, et munie d'un agitateur mécanique, on introduit 50 kilos d'huile de ricin acide et 10 kilos de colophane.

On chauffe à feu nu jusqu'à ce que la colophane soit fondue. On met en route l'agitateur mécanique en tournant lentement au début. On introduit alors, peu à peu et par petites portions à la fois, du sel Solvay bien sec et en poudre fine. La saponification s'effectue avec dégagement d'acide carbonique. Il faut avoir soin, dans cette première partie de l'opération, d'ajouter modérément le sel Solvay, car on risquerait de faire déborder la cuve par l'acide carbonique qui se dégage et qui produit une mousse intense.

Peu à peu, la masse s'épaissit, et on doit activer le feu pour maintenir la fluidité nécessaire et la saponification complète. Lorsque celle-ci est obtenue, on ajoute alors 5 kilos de silicate de soude à haut degré, et peu à peu. On opère alors une cuisson énergique, pour chasser toute l'humidité. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, et lorsque la masse est bien fluide, on cesse le feu et on met l'agitateur rapidement en mouvement. On laisse refroidir quelque temps, et dès qu'on remarque un léger épaississement dans la masse, on ajoute, presque d'un seul coup, 50 kilos de sel Solvay froid et bien sec. On actionne en même temps l'agitateur

1. C. P. Jardin. — B. F. 351.574. 28 avril, 19 septembre 1903. « Blanchiment du lin, jute, chanvre, ramie, coton, paille... etc., par action de l'acide nitrique. »

2. M. A. Harpf. — « Sur le blanchiment ». *Faerber Zeitung*, **1905**, 88. — Waechter. — B. F. 304.637. 17 octobre 1900.

3. Alb. Scheurer. — « Emploi des sulforicinates ou des savons de ricin pour l'enlèvement des taches de corps gras sur les tissus. » *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, **1903**, 288.

4. Ch. Er. Guignet. F. Dommer. E. Grandmougin. *Blanchiment et apprêt.*

5. Foregger et Philipp. — « Sur les peroxydes métalliques » (*J. Soc. Chem. Ind.*, **1906**, 298).

Digitized by Google

d'une façon énergique, et au besoin, on remue vivement la masse avec des palettes ou lames de fer. Celle-ci se solidifie peu à peu et se réduit en poudre fine.

On obtient ainsi un savon mélangé de sel SOLVAY, ou un produit en poudre fine, qu'on enlève aussitôt de la cuve et qu'on étale sur les aires en tôle ou en fonte, pour laisser refroidir. Avec un rateau, on achève de réduire en poudre les agglomérations qui ont pu se former et on passe au tamisage ou au blutage.

On laisse le refroidissement s'achever dans un endroit bien sec. On peut alors procéder au mélange avec le peroxyde de sodium.

Mélange. — Le mélange s'effectue dans un appareil analogue aux barattes horizontales; dans une caisse octogonale en bois, munie à l'intérieur de chicanes, qui forcent les poudres à se mélanger intimement. Un thermomètre situé à l'intérieur et permettant de lire à l'extérieur les degrés de température est annexé à cet appareil.

On introduit donc dans cet appareil, 10 kilos de sel SOLVAY très sec et froid, puis 4 kilos de peroxyde de sodium en poudre. On mélange intimement les poudres, puis on introduit 30 kilos du savon en poudre préparé comme précédemment; et bien froid. On mélange en faisant tourner l'appareil autour de son axe horizontal. Il faut veiller de temps en temps à ce que la température ne monte pas à l'intérieur, car alors il y aurait décomposition du peroxyde, soit que les poudres ne soient pas suffisamment desséchées ou que l'humidité pénètre dans l'appareil. D'autre part, il faut également fermer la caisse hermétiquement, avec un couvercle autoclave, de façon que les ouvriers ne soient pas incommodés par les poussières de peroxyde de sodium qui pourraient se répandre à l'extérieur.

Lorsque le mélange est effectué, la température étant à peu près restée stationnaire, on laisse au repos quelque temps, puis on ouvre l'autoclave.

On peut alors vider le mélangeur et procéder à une autre opération analogue.

Nota. — Il est nécessaire d'effectuer le mélange seulement par petites portions à la fois, car on risquerait, si on opérait en trop grandes masses d'obtenir des décompositions.

Compression[1]. — Le mélange étant effectué, on procède à sa compression. Pour cette opération, on fait usage d'une presse hydraulique agencée avec un plateau et des moules spéciaux, permettant d'opérer une compression puissante et de mouler ensemble environ 10 pains de 500 grammes par 10 minutes.

On produit ainsi 30 kilos à l'heure et 300 kilos par journée de 10 heures.

Prix de revient. — Le prix des matières premières est le suivant :

Fabrication du savon en poudre :	
50 kgr. d'huile de ricin. au sulfure de carbone à 50 fr. % kgr.	25 fr.
10 kgr. de colophane à 31 fr. % kgr.	3 fr. 10
5 kgr. de silicate de soude à 15 fr. % kgr.	0 fr. 75
50 kgr. de sel SOLVAY à 15 fr. % kgr.	7 fr. 50
50 kgr. de sel SOLVAY à 15 fr. % kgr.	7 fr. 50
Charbon : 50 kgr. à 30 fr. 1.000 kgr.	1 fr. 50
Mélange avec peroxyde de sodium :	
50 kgr. sel SOLVAY, pour le mélange	7 fr. 50
20 kgr. peroxyde de sodium sec, à 3 fr. le kgr.	60 fr. 00
Total des matières premières.	112 fr. 85

On obtient ainsi 230 kilos de savon comprimé pour 112 fr. 85 de matières premières.

Soit : environ 50 francs les 100 kilos.

Main d'œuvre : 1 homme et 1 aide peuvent fabriquer, par jour, environ 200 kilos de produit; soit : 5 francs par 100 kilos.

Frais généraux, emballage, etc.... : 5 francs par 100 kilos.

Prix de revient total aux 100 kilos : 60 francs.

1. L. H. FREUTZ. — B. F. 271.969. 22 septembre 1898. — D. R. P. 104.404, 23 novembre 1897. B. F. — Mélange comprimé de 99 o/o CO^3Na^2 et 1 o/o Na^2O^2. D. R. P. — Mélange de Na^2O^2 + CO^3Na^2 + Silicate de soude.

Digitized by Google

On obtient ainsi un savon comprimé à prix modéré, pouvant servir aux diverses opérations de blanchissage et de blanchiment.

Applications [1]. — D'après sa composition, nous remarquons que le savon comprimé contient tous les éléments en proportions justement déterminées, devant concourir à un lessivage et à un blanchiment judicieux et régulier des textiles. On peut l'employer avec avantage au lessivage des bourres, fils et tissus de coton, de lin, de ramie, de chanvre, de jute, de phormium, etc..., pour le blanchiment de la paille, de la pâte de bois, du papier, etc.... On peut encore l'employer avantageusement pour le dégraissage des laines, de la soie, des poils, des cheveux, etc..., et, en général, pour les fibres animales. Pour le blanchiment de certains objets fabriqués, etc.... Nous passerons en revue son emploi avec les conditions à observer dans chaque cas spécial, pour l'obtention d'un bon effet utile.

Blanchiment des matières végétales.

Blanchiment et blanchissage des bourres, fils et tissus de coton. — L'opération s'effectue dans une cuve à lessiver à air libre [2]. On prépare la lessive dans une cuve en bois annexée, en faisant dissoudre à froid 30 ou 40 kilos de savon au peroxyde, dans 1.000 litres d'eau douce de condensation. Lorsque la dissolution est complète, on fait arriver cette lessive sur les cotons disposés convenablement dans la cuve à lessiver. Il faut avoir soin qu'elle recouvre complètement les cotons. On met en route l'injecteur, qui assure la circulation des lessives et en même temps, qui les chauffe progressivement. Peu à peu les cotons blanchissent et se décolorent. On arrive ainsi jusqu'à l'ébullition qu'on maintient 2 ou 3 heures. Après ce temps, on vide la cuve dans un réservoir *ad hoc*, et on recueille les lessives qui serviront dans une prochaine opération, au premier décreusage des cotons.

Régulièrement, on procède en effet en deux phases:

Première phase: on opère un débouillage à l'ébullition, avec des vieilles lessives ayant déjà servi pour terminer l'opération précédente, et préparées comme ci-dessus avec 30 à 40 kilos de savon au peroxyde. Ce premier débouillage dure 4 heures environ. Lorsque les cotons sont bien mouillés et décreusés, on laisse écouler cette vieille lessive, qu'on jette. On rince légèrement sur la cuve même, avec de l'eau douce et froide et on laisse égoutter.

Deuxième phase: on procède alors au second lessivage ou blanchissage, avec une lessive neuve préparée comme ci-dessus. De cette façon, les cotons sont lessivés régulièrement et le blanc obtenu est pur.

Remarque. — Il est utile au moment d'encuver les cotons, de les mouiller. On les trempe à cet effet dans la vieille lessive qui servira au premier débouillage et on les dispose convenablement sur le double fond, dans la cuve à débouillir.

Les cotons « Louisiane », après cette opération, sont presque aussi blancs que par un chlorage aux hypochlorites.

Les cotons « Jumel » donnent un demi blanc ou crème qui suffit dans beaucoup de cas.

Si on exige un blanc plus pur, on doit préparer les lessives avec 50 kilos de savon au peroxyde par 1.000 litres d'eau. Ces 1.000 litres suffisent en général au blanchissage de 500 kilos de coton, car il faut remarquer que ceux-ci sont déjà mouillés et imprégnés par le premier débouillage. En outre, la vapeur de l'injecteur qui sert à faire circuler les lessives et à les chauffer, se condense et augmente beaucoup le volume du bain. Finalement, les 1.000 litres deviennent presque 1.400 litres lorsqu'ils sont à l'ébullition.

Lorsque le second lessivage est terminé, on coule les lessives dans le réservoir

1. « Procédés de blanchiment par le peroxyde de sodium et autres peroxydes ».— (*Faerber Zeitung*. **1904**, 301). — (*Revue du blanchiment et de l'apprêt*, octobre 1905). *Superolfabrik Moll et Dickhuth*.— B. F. 308.849, 9 mars 1901. Mélange de Na^2O^2 avec CO^3Na^2 en comprimés, pour éviter les accidents dans l'emploi du Na^2O^2 pur.

2. Francis J. G. Beltzer. — *La Grande Industrie Tinctoriale*, fig. 5, page 47. « Blanchiment au peroxyde de sodium » (*Textil Recorder*. **1906**, 319). — E. Saint-Hilaire et E. de Grousseau. — B. F. 346.831. add. 4.640, 28 mars 1905. « Procédé de blanchiment des textiles végétaux par le peroxyde de sodium ».

Digitized by Google

ad hoc, pour les conserver pour le premier lessivage de l'opération suivante. On laisse égoutter, puis on fait couler de l'eau douce et tiède sur les cotons. Enfin, on les rince à l'eau douce et froide. On décuve, on rince finalement à la machine, on essore et on sèche. Ou bien, on essore et on passe au chlorage, si les cotons doivent subir un grand blanchiment.

En général, ce lessivage bien conduit, commencé à froid et terminé à l'ébullition, tout en maintenant la circulation des lessives dans une grande activité, donne des résultats absolument supérieurs comme blanc.

Nota. — Il faut avoir soin, si on veut obtenir une dissolution rapide et parfaite des savons comprimés, de casser les blocs, immédiatement avant leur introduction dans l'eau. Il faut, en outre, les introduire dans toute la quantité d'eau nécessaire (1.000 litres pour 50 kilos). Enfin, les introduire rapidement, de façon à éviter toute perte d'oxygène.

Il faut avoir soin également de maintenir l'eau en agitation constante pendant la dissolution du savon, pour éviter les pertes d'oxygène. Les petites bulles, en s'accumulant sur un même point, finiraient par se réunir et se dégager en grosses bulles, jusqu'à la surface du bain. Le savon de ricin qui entre dans la composition du savon au peroxyde, contribue justement par sa viscosité, à retenir le dégagement d'oxygène. Il intervient donc ici, non seulement pour l'imprégnation parfaite des cotons, et leur pénétration rapide et intime par la lessive, mais encore, il force l'oxygène du bain à produire tout son effet utile, avant qu'il ne se soit dégagé à l'état gazeux, au dehors du bain. En commençant l'opération à froid, comme nous l'indiquons, on maintient donc la viscosité des lessives, et l'oxygène naissant produit déjà une légère action. En chauffant ensuite progressivement avec la vapeur directe de l'injecteur, on étend la lessive peu à peu. En même temps la viscosité diminue. L'oxygène peut alors prendre plus de liberté et produire son effet utile, progressivement, au fur et à mesure de l'échauffement des lessives et de leur dilution.

Finalement, lorsque l'ébullition est atteinte, l'effet maximum est obtenu. Après un certain temps d'ébullition, on peut cesser l'opération. — Nous n'insisterons pas sur la présence du silicate de soude, du carbonate de soude et du savon de colophane ; leur action a été étudiée et démontrée déjà par plusieurs auteurs. Elle a été reconnue propice pour un bon lessivage.

Lorsque le lessivage est terminé, il faut immédiatement laver les cotons à l'eau douce (à grande eau) pour entraîner les gommes solubilisées par les lessives, et empêcher qu'elles se recollent à la surface des cotons où elles produiraient des taches de caustissures. Après chaque lessivage, le lavage immédiat s'impose pour cette raison. D'autre part, les cotons en contact avec l'air et imprégnés de lessive pourraient s'altérer. Si on observe bien ces détails, le blanchiment sera réussi.

Blanchiment du lin [1]. — Dans le blanchiment du coton, nous avons poussé progressivement jusqu'à l'ébullition, la température des lessives, et nous avons maintenu cette ébullition, ou lessivé au bouillon pendant 2 ou 3 heures.

Dans le blanchiment du lin, il faut éviter au contraire cette ébullition, et chauffer progressivement jusque vers 80° C. seulement. En effet, la quantité de matières extractives est plus considérable dans les fibres du lin, et les lessives deviennent très chargées. Elles ressortent brunes, presque noires après leur action. Si on portait à l'ébullition, on cuirait les fibres, suivant l'expression. Les matières gommeuses et résineuses en dissolution, se recolleraient sur celles-ci. Cette particularité énoncée, le procédé de blanchiment doit encore être modifié, en ce sens, qu'on est obligé de donner un plus grand nombre de lessives pour arriver à extraire toutes les gommes, résines et matières colorantes dont les fibres sont imprégnées.

A cet effet, on procédera comme il suit :

Le lin est disposé dans une cuve à lessiver en bois ou en maçonnerie cimentée, analogue comme dispositif à la précédente. La circulation des lessives est aussi assurée par un injecteur de vapeur, qui les chauffe en même temps.

1. Gagedois.— B. F. 306.276, 15 décembre 1900. add. 3.823, 19 octobre 1904. « Perfectionnements apportés dans blanchiment des textiles végétaux, coton, lin, chanvre, ramie, jute. »

Digitized by Google

1° On commence par opérer un premier lessivage avec une lessive faible de sel SOLVAY seul à 10 kilos pour 1.000 litres d'eau douce de condensation. On met la circulation et on chauffe jusqu'à 70° C. à 80° C., pendant 5 heures environ, jusqu'à ce que les lessives soient chargées, presque noires. On les évacue alors, et on fait couler immédiatement de l'eau froide sur le lin, jusqu'à ce que les eaux qui s'écoulent par le bas sortent bien limpides. On laisse égoutter.

2° Cette opération terminée, on procède à un second lessivage plus énergique. On opère avec une lessive de sel SOLVAY contenant un peu de soude caustique.

15 kilos de sel SOLVAY et 5 kilos de soude caustique pour 1.000 litres d'eau douce de condensation.

On lessive comme précédemment en chauffant progressivement et en actionnant la circulation avec rapidité. On chauffe jusqu'à 80-85° C. environ, pendant 5 heures également. Les lessives se chargent encore, elles deviennent brunes. Lorsqu'on juge que le lessivage est suffisant, on laisse couler les lessives qu'on jette encore, en même temps qu'on fait couler de l'eau douce et limpide sur le lin. Lorsque l'eau sort bien claire par le bas de la cuve, on laisse vider et égoutter.

3° C'est seulement après ces deux lessivages ou dégorgeages, lorsque la matière a bien dégorgé ses principes extractifs, qu'on commence les lessivages avec le savon au peroxyde.

Nota. — Si on commençait de suite à lessiver avec le savon au peroxyde, l'oxygène serait insuffisant pour décolorer la grande quantité de matières extractives que renferment les fibres et l'action serait presque nulle. Aussi, on doit autant que possible faire évacuer par des lessivages et des lavages précurseurs, la plus grande quantité de matières colorantes possible. C'est alors que le savon au peroxyde intervient, pour parachever les lessivages et pour décolorer les éléments qui ont résisté précédemment.

On procède toujours comme nous l'avons indiqué plus haut pour le coton, en donnant d'abord un débouillage avec les lessives de savon au peroxyde, utilisées dans une opération précédente, et conservées dans ce but.

On opère exactement dans les mêmes conditions, c'est-à-dire qu'on chauffe jusque vers 85° C. environ, en faisant circuler les lessives pendant 5 heures. La lessive devient encore très foncée et brune, on la laisse écouler par le bas en même temps qu'on rince les lins, en faisant couler de l'eau douce et tiède dans la cuve. Lorsque les eaux de lavage sortent claires, on laisse égoutter.

4° Cette opération est la dernière. Elle s'effectue avec une lessive neuve de savon au peroxyde, contenant 50 kilos par 1.000 litres d'eau. Lorsque la dissolution est bien limpide et qu'elle ne contient plus de parties non dissoutes en suspension, on la fait couler sur les lins. On met l'injecteur en action et on fait circuler activement la lessive en chauffant progressivement.

Les lins blanchissent de plus en plus, et la lessive conserve longtemps sa limpidité, sans se colorer. Tant qu'elle contient de l'oxygène, la limpidité est conservée, mais aussitôt que l'oxygène est épuisé, c'est-à-dire vers la fin de l'opération, la lessive jaunit et brunit légèrement. On chauffe encore vers 80° C. L'opération dure 5 heures. Après ce temps, on fait écouler les lessives par le bas, dans un réservoir *ad hoc,* ou on les conserve pour une opération suivante, comme premières lessives savonneuses.

On rince finalement à l'eau douce et tiède, puis à l'eau froide comme d'habitude. On décuve, on lave à grande eau à la machine, on rince à fond et on essore.

On obtient ainsi des fils decrués correspondant au 3/4 et même au 1/2 blanc sans chlore.

L'obtention du grand blanc est ensuite facile. On passe au chlorage comme d'habitude.

Suivant le degré de blanc qu'on veut obtenir, il est évident qu'on peut varier la suite des opérations à donner [1].

1. Francis J. G. BELTZER.—*La Grande Industrie Tinctoriale.* « page 807, Blanchiment du lin ».

Digitized by Google

Blanchiment du chanvre, du phormium, etc... — Le blanchiment de ces textiles s'opère dans les mêmes conditions que celui du lin. On peut même employer un moyen plus rapide, intermédiaire entre celui du lin et celui de la ramie.

1° Lessivage avec une solution de sel SOLVAY à 20 kilos par 1.000 litres d'eau (comme pour le lin). Lavage et égouttage.

2° Lessivage avec des vieilles lessives de savon au peroxyde (comme pour le lin). Lavage et égouttage.

3° Lessivage avec des lessives neuves de savon au peroxyde à 50 kilos pour 1.000 litres. Lavages et rinçages.

On obtient un 1/2 blanc qu'on peut pousser au grand blanc par des chlorages ultérieurs.

Blanchiment du jute. — Le blanchiment du jute nécessite plus de précautions, car on obtient presque toujours un ton rougeâtre, dont il est difficile de se débarrasser, si on n'opère pas avec prudence.

1° On opère un premier lessivage à l'eau douce et à la température de 80° C., jusqu'à ce que les matières colorantes ne tombent plus. On rince et laisse égoutter.

2° On procède ensuite à un traitement avec du sulfite de soude. On lessive au bouillon pendant 4 heures avec une solution de 20 kilos de sulfite de soude pour 1.000 litres d'eau douce. On rince et laisse égoutter.

3° On donne une première lessive avec une solution de savon au peroxyde ayant déjà servi dans une opération précédente, puis on rince et laisse égoutter.

4° Enfin, on lessive finalement avec une dissolution de savon au peroxyde à 50 kilos pour 1.000 litres. 80° C. pendant 5 heures.

Blanchiment de la ramie. — Le blanchiment s'opère par un procédé moyen, combinant ceux employés pour le coton et pour le lin.

1° Les paquets de ramie sont d'abord soumis à l'action de l'eau douce chauffée à 80° C., pendant 24 heures environ. Sous cette action, ils se ramollissent ; les gommes se dissolvent en partie et les fibres se détachent facilement du corps. On rince à l'eau douce et tiède.

2° On lessive les paquets dans une cuve à air libre analogue aux précédentes, avec circulation et chauffage par injecteur de vapeur. Les lessives premières sont données avec une dissolution bouillante de soude caustique à 2° B. On rince à l'eau douce.

3° On lessive ensuite avec une dissolution de savon au peroxyde, ayant déjà servi à une opération précédente, pendant 5 heures au bouillon. On vide la cuve, on lave et laisse égoutter.

4° Enfin, le blanchiment est donné avec une lessive neuve de savon au peroxyde à 50 kilos pour 1.000 litres.

On lessive jusqu'à l'ébullition pendant 5 heures. On soutire la lessive dans un réservoir *ad hoc*, pour la conserver pour une opération suivante.

On rince à l'eau douce tiède, à l'eau froide, puis on décuve et rince à grande eau.

On obtient ainsi un 1/2 blanc suffisant dans beaucoup de cas.

Si on exige le grand blanc, on procède au chlorage.

Nota. — Suivant la coloration des lessives qui s'écoulent on peut en suivant les indications données pour le lin, procéder à plusieurs débouillages successifs, suivant le degré de blanc qu'on désire obtenir [1].

Blanchiment de la paille. — Le blanchiment de la paille est une industrie parisienne, qui emploie justement l'oxygène et l'eau oxygénée comme agent de blanchiment.

On opère en général à douce température pour ne pas désagréger les fibres. D'autre part, les lessives employées doivent être très peu alcalines. On emploie surtout des bains de dégraissages à l'ammoniaque ou au sulforicinate d'ammoniaque.

On peut opérer comme il suit :

1. Francis J. G. BELTZER. — *La Grande Industrie Tinctoriale.* « Blanchiment de la ramie », p. 830.

Digitized by Google

1° Les pailles sont mises à tremper pendant 24 heures dans un bain d'eau douce et tiède à 40° C. environ. On ajoute 1 litre d'ammoniaque pour 1.000 litres d'eau. On lave et laisse égoutter.

2° On procède à une seconde trempe dans un bain tiède à 30-40° C contenant par 1.000 litres d'eau douce de condensation, 10 kilos de savon au peroxyde. On laisse en contact pendant 24 heures.

3° On opère une troisième trempe analogue à la seconde, puis on rince, on acide, lave à l'eau et laisse égoutter. La paille à ce moment est déjà décolorée en partie.

On procède au blanchiment complet, avec des lessives successives et avec des trempages dans l'eau oxygénée à 5 vol.

Nota. — Il faut avoir soin d'employer l'eau oxygénée légèrement neutre ou plutôt alcalinisée avec l'ammoniaque. On laisse tremper plusieurs jours, jusqu'à obtenir le blanc pur.

On peut, avec ce procédé, effectuer le blanchiment de certaines plantes vertes naturelles, qu'on teint ensuite avec des colorants artificiels. On dit que la plante est stérilisée? En réalité elle a été décolorée et teinte artificiellement, ce qui permet de la conserver indéfiniment à l'état vert.

Blanchiment du bois, de la fibre de bois, de la pâte de bois, etc.... [1]. — On lessive plusieurs fois ces matières avec une solution de sel SOLVAY dans l'eau douce de condensation à 40° C. (25 kilos de sel SOLVAY pour 1.000 litres d'eau.)

On lave à l'eau douce et tiède, et on laisse égoutter.

Nota. — Ces lessivages précurseurs s'opèrent absolument comme pour la paille, en laissant tremper chaque fois les matières pendant 24 heures environ dans les lessives, lavant et rinçant à l'eau douce.

On procède ensuite au blanchiment à l'aide du savon au peroxyde, en faisant tremper les matières dans une solution tiède de savon à 30 kilos par 1.000 litres d'eau douce. La température ne doit pas dépasser 50 à 60° C. On laisse tremper pendant 24 heures environ, on lave, et rince à l'eau douce. On peut répéter également ces opérations plusieurs fois, de façon à pousser le blanc en conséquence. Lorsque ces lessivages sont terminés, on peut encore chlorer les matières ou les passer à l'acide, au cas où on voudrait obtenir un grand blanc.

On peut, par des procédés analogues, opérer le blanchiment des matières d'origine végétale :

Blanchiment du jonc d'Espagne. JENSKEL (*Faerber Zeitung, 1905,* 193).

Blanchiment de l'alfa et du spart.

Blanchiment du Chanvre des Indes.(SUNN.)

Blanchiment du yucca et de l'agave Pite.

Blanchiment des fibres de bananier, de dattier, de sansevière, de houblon, de tilleul, d'ortie commune, de coir, d'asclépias, de murier à papier, de genet odorant, de saule, de laget-dentelle, de capok, de phormium tenax, d'ananas, de noix de coco, etc...

BLANCHIMENT DES MATIÈRES D'ORIGINE ANIMALE.

Blanchiment de la laine à l'aide du savon au peroxyde [2]. — La matière colorante contenue dans les fibres de laine est détruite par les peroxydes. Elle donne des produits d'oxydation solubles, qui sont éliminés par les lavages. Aucune action oxydante ou réductrice ultérieure ne peut faire revenir le ton jaunâtre qu'on remarque souvent lorsque la laine a été blanchie à l'acide sulfureux.

Partant de ces observations, on peut combiner un procédé mixte à l'acide sulfureux et au peroxyde de sodium, qui donnera dans la pratique des résultats supérieurs.

1. A. GAGEDOIS. — B. F. 360.158, 7 décembre 1905. Procédé de blanchiment des matières et pâtes destinées à la fabrication des papiers, cartes et cartons, pâtes de bois, pailles... etc.

2. « Les avantages du peroxyde de sodium dans le blanchiment de la laine » (*Leipz. Faerber Zeitung*, **1901**, 394). — J. A. REGRAFFE et P. F. POUJOL. (B. F. 329.928, 3 mars 1903). « Procédé pour le nettoyage et le blanchiment des laines ».

Digitized by Google

Les laines sont dégraissées comme d'habitude avec des lessives de carbonate de soude ou avec de l'eau douce.

On rince à grande eau et on procède au lessivage-blanchiment à l'aide du savon au peroxyde.

On fait dissoudre environ 10 kilos de savon au peroxyde dans l'eau douce et froide, jusqu'à limpidité du bain. On introduit alors la laine qu'on manœuvre doucement en montant la température jusque vers 50° C., à l'aide d'un barboteur de vapeur. L'opération dure environ 5 heures. On lève, rince à l'eau douce et tiède, puis finalement à l'eau froide.

On peut faire subir ainsi plusieurs lessivages, suivant la qualité des laines à traiter et suivant le degré de blanc qu'on désire obtenir.

On obtient finalement un blanc-crème qu'on peut pousser au blanc pur, par un traitement à l'eau oxygénée ou à l'acide sulfureux suivi d'un traitement final à l'eau oxygénée. La laine en bourre doit être traitée avec plus de ménagement que les fils ou les tissus de laine. Pour ces derniers on peut augmenter légèrement les proportions de savon au peroxyde et la température du bain. On peut également augmenter la durée d'action. On juge au blanc obtenu, du moment propice où on doit lever les matières.

Lorsque le lessivage est achevé, on introduit les laines dans un bain d'eau oxygénée neutralisée ou légèrement alcalinisée avec l'ammoniaque.

On peut employer les proportions suivantes:

Pour 100 litres d'eau douce et limpide:

4 kilos d'acide sulfurique à 66° B;

3 kilos de peroxyde de sodium en poudre.

On examine au papier de tournesol si le bain est acide ou alcalin. S'il est acide, on ajoute un peu d'ammoniaque pour neutraliser. S'il est alcalin, on peut l'employer tel quel et mettre les laines à tremper. La température du bain ne doit pas dépasser 50° C. au maximum. On laisse séjourner la laine environ 24 heures dans ce bain. On répète l'opération plusieurs fois, au cas où le blanc obtenu ne serait pas suffisant en une seule fois.

On termine par un rinçage à fond à l'eau douce et tiède, puis à l'eau froide. On essore et on sèche.

Le blanchiment mixte à l'acide sulfureux et à l'eau oxygénée est souvent préférable, car il donne des blancs plus parfaits et plus nets [1].

Blanchiment de la soie. — La soie est dégommée ou décreusée d'abord avec une solution de savon ordinaire ou de savon de grez.

On opère ensuite le lessivage ou la cuite à l'aide d'une solution de savon au peroxyde (5 kilos de savon pour 1.000 litres d'eau douce). On laisse tremper la soie environ 24 heures dans cette solution chauffée à 40-50° C. On rince à fond, essore et sèche.

On peut renouveler l'opération plusieurs fois suivant le degré de blanc qu'on désire obtenir.

Suivant les qualités de soie, le traitement demande à être poussé plus ou moins énergiquement. Les soies sauvages, soies tussah, les déchets de soies, schappes, bourettes, etc..., peuvent subir des traitements plus énergiques, qui enlèvent les matières colorantes analogues à la chlorophylle et laissent intactes les matières comme la séricine et la fibroïne.

Lorsque le décreusage est effectué, on opère le blanchiment à l'eau oxygénée, ou on procède à un blanchiment mixte avec l'acide sulfureux, suivi d'un trempage en eau oxygénée [2].

1. Francis J. G. Beltzer. — *La Grande Industrie Tinctoriale.* « Blanchiment de la laine » page 856 à 873. — H. de la Coux. « Blanchiment des textiles par le peroxyde de sodium. » *Rev. Chim. Ind.* 252. 54. 9. 1899.

2. Spindler et Goldring de Spindlersfeld, près Berlin. — E. A. 28.115, 1897. « Blanchiment de la soie ». — Francis J. G. Beltzer. — *La Grande Industrie Tinctoriale.* « Blanchiment de la soie » pages 936 à 947. — Antonio Sansone et R. Sansone fils. « Sur le perlage et effilosage des soies » *R. G. M. C.* 1er décembre 1906. « Blanchiment de la soie marine » *Grande Industrie. Tinctoriale*, pages 962-963.

Digitized by Google

Blanchiment des poils. — Suivant leur provenance, les poils sont plus ou moins sensibles à l'action des agents de décoloration.

D'autre part, les poils très colorés naturellement, ne peuvent jamais donner un blanc convenable. On arrive à les décolorer sensiblement, mais leur teinte finale est jaune pâle ou même brun clair.

Les feutres sont dans le même cas. On arrive à obtenir des feutres jaune-roux après décoloration de feutres bruns foncés. Seuls les feutres de laine déjà presque blancs donnent des blancs assez purs.

Ces points bien établis, on peut procéder de la façon suivante:

Les poils sont mis à tremper dans une solution ammoniacale de sulforicinate. On porte la température du bain à 70-80° C. La concentration est variable suivant la nature des poils: (depuis 1 lit. de sulforicinate et 1/2 litre d'ammoniaque, jusqu'à 1/2 lit. de sulforicinate et 1/4 de lit. d'ammoniaque pour 100 litres d'eau douce de condensation). On chauffe avec la vapeur directe.

Après un trempage de 5 à 6 heures, on lave à l'eau tiède et rince à l'eau froide.

On introduit alors les poils dans un bain de savon au peroxyde monté avec 1 kilo pour 100 litres d'eau douce.

On chauffe à 40-50° C. en laissant tremper pendant 5 heures. On rince à l'eau douce, et on peut répéter l'opération suivant la dureté des poils et la difficulté qu'ils offrent au blanchiment. On rince finalement et on peut achever la décoloration à l'eau oxygénée pure à 12 vol.

On étend quelquefois son volume au double, au triple ou au quadruple, suivant la dilution qu'on veut obtenir. On ajoute un peu d'ammoniaque, jusqu'à ce que la solution soit légèrement alcaline au papier de tournesol. On chauffe au bain-marie jusqu'à 30-40° C., et on laisse tremper les poils pendant 12 ou 24 heures, en ayant soin de les maintenir immmergés, car ils ont tendance à remonter constamment à la surface. C'est une cause d'irrégularité dans le blanc obtenu, et de plus une cause d'altération des poils qui viennent au contact de l'air. On peut encore préparer l'eau oxygénée avec le peroxyde de sodium.

On dissout 20 grammes de peroxyde de sodium en poudre dans 1 litre d'eau froide, à 5° C, en agitant vivement pour ne pas perdre d'oxygène. On ajoute alors une solution d'environ 30 grammes d'acide sulfurique dans 100 cc. d'eau, dans la solution de peroxyde de sodium. — Si la liqueur reste alcaline, on peut l'employer telle quelle pour mettre les poils tremper. Si elle devient acide, on la rend alcaline en ajoutant un peu d'ammoniaque. On s'assure de l'alcalinité avec le papier de tournesol. On met les poils à tremper et on chauffe à 30-40° C. environ. Peu à peu la décoloration a lieu. On a soin de maintenir les poils constamment immergés en les foulant dès qu'ils remontent à la surface. Le trempage dure 24 heures, il peut avec avantage s'effectuer sous pression, comme nous le décrivons plus loin. On lève, rince à l'eau froide et on essore. On peut répéter la même opération avec des bains neufs semblables, au cas où le blanchiment ne serait pas suffisant.

On peut blanchir ainsi : les poils de chèvre, de chameau, de buffle, de vache, de veau, etc..., ainsi que les cheveux épais et les crins [1].

Blanchiment ou décoloration des cheveux. — Comme pour les poils, suivant leur provenance et suivant leur nature, on peut faire subir aux cheveux des traitements plus ou moins énergiques.

Ainsi: les cheveux chinois, les cheveux de provenance sibérienne ou certains cheveux de Russie (gros et durs, se rapprochant des crins), peuvent subir un traitement plus énergique que les cheveux d'Européens. Ces derniers sont, en général, plus fins et plus flexibles; leur couleur est moins résistante aux agents de décoloration. Les cheveux de provenance japonaise tiennent le milieu entre les cheveux de provenance chinoise et ceux d'Européens. Ils devront subir un traitement intermédiaire.

Les cheveux chinois et japonais sont noirs foncés. On peut les amener au blond roux et quelquefois au blond jaune, par des traitements énergiques. Les

1. Albert LORTHIOS. — E. P. 29.533, 1897. « Blanchiment des poils de chameau et de chèvre à l'eau oxygénée ».

Digitized by Google

cheveux sibériens et russes sont roux-fauve; on peut les amener également au blond-jaune par des traitements énergiques, sans les détériorer. Tandis que les cheveux européens sont blonds, chatains ou noirs. Suivant leur teinte naturelle, on peut les amener au blanc crême, au blond clair cendré, ou au blond roux. On ne peut leur faire subir que des traitements légers, car on risquerait de les détériorer. Les cheveux chinois, japonais et russes, arrivent dans le commerce sous forme de nattes très poussièreuses ou très grasses. Ils doivent subir un dégraissage énergique avant d'être traités pour la décoloration.

On les lave d'abord à l'eau douce et tiède à 50° C. environ; puis on les rince à grande eau.

On les dégraisse ensuite dans une solution de savon au peroxyde à 20 ou 25 grammes par litre d'eau douce.

On chauffe à 60° C. environ et on laisse tremper 4 à 5 heures. On rince à l'eau douce et on répète ce traitement une ou plusieurs fois, suivant la nature et la provenance des cheveux.

On rince finalement à l'eau douce et tiède, puis à l'eau froide, et on laisse égoutter.

La décoloration s'opère à l'eau oxygénée 12 vol. étendue de moitié d'eau ou même pure, pour les cheveux chinois. On répète également cette opération suivant le degré de blanc qu'on veut obtenir. La température du bain doit être de 30-35° C. environ, et maintenue constante pendant le trempage. Le bain doit être légèrement alcalinisé avec de l'ammoniaque. On doit maintenir constamment les cheveux immergés. L'oxygène se dégageant peu à peu autour des brins, les cheveux ont une tendance constante à remonter à la surface du bain. Il faut éviter cet inconvénient, car la décoloration serait irrégulière et en outre les cheveux risqueraient d'être détériorés.

Nota. — Pour obvier à ces inconvénients, et pour obtenir une décoloration plus intense, nous avons imaginé d'effectuer cette opération sous pression, c'est-à-dire en empêchant le dégagement d'oxygène de se produire avec autant de rapidité. Nous opérons à cet effet en vases clos.

L'eau oxygénée à 12 vol. ou étendue d'eau, alcalinisée avec l'ammoniaque et portée à la température de 35° C., est introduite dans un vase solide, à fermeture autoclave et étanche, pouvant résister à une forte pression. On introduit dans le bain les cheveux à décolorer, en les foulant doucement, jusqu'à immersion complète.

A ce moment, le vase doit être absolument plein et même, il doit déborder. On ajuste le couvercle autoclave de façon qu'il ne reste plus d'air au-dessus du liquide.

Les cheveux sont ainsi soumis à l'action de l'eau oxygénée, et ne remontent plus à la surface. En tout cas, ils restent immergés. Au cas où un dégagement gazeux léger les ferait remonter, il suffirait simplement de retourner le vase de temps en temps pour les maintenir immergés. Les vases ainsi garnis, sont maintenus à la température de 30° C. environ, à l'aide d'un bain-marie chauffé à une température convenable. Le trempage dure 12 ou 24 heures suivant les cas. On peut effectuer deux ou plusieurs opérations suivant le degré de blanc désiré. La décoloration, dans ces conditions, est régulière et il n'y a pas crainte d'altérer les cheveux.

On peut encore préparer l'eau oxygénée à l'aide du peroxyde de sodium. On opère dans ce cas suivant les proportions données plus haut pour les poils:

1° Pour cheveux chinois et russes: 20 grammes de peroxyde de sodium par litre d'eau froide 5° C., 30 grammes d'acide sulfurique à 66° B. étendu à 100 cc. (Rendre la liqueur alcaline en cas de besoin, et chauffer à 30-35° C.)

2° Pour les cheveux japonais: 15 grammes de peroxyde de sodium par litre d'eau froide à 5° C., 20 grammes d'acide sulfurique à 66° B. dans 100 cc. d'eau. (Rendre la liqueur alcaline en cas de besoin et chauffer à 35° C.)

3° Pour les cheveux européens: 10 grammes de peroxyde de sodium par litre, 15 grammes d'acide sulfurique à 66° B. dans 100 cc. d'eau. (Rendre la liqueur alcaline et chauffer à 35° C.)

Digitized by Google

Dans le but d'empêcher un dégagement trop rapide d'oxygène, on peut ajouter à la solution d'eau oxygénée ou à la solution préparée comme précédemment, une petite quantité de sulforicinate de soude (15 à 20 grammes par litre). La liqueur est rendue ainsi plus visqueuse, et le sulforicinate favorise le mouillage intime des brins. Ceux-ci restent mieux immergés. On peut opérer également en vases clos, sous pression, comme nous avons indiqué ci-dessus. Lorsque les cheveux sont suffisamment décolorés, on les rince à grande eau et on les sèche doucement à l'air.

Blanchiment de l'ivoire et de l'os. — *Faeber Zeitung*, *1906*, 301. Note de M. LIVACHE sur le procédé de M. COINON par l'eau oxygénée. *Bul. Soc. Encouragement, 1903*, 14.

Remarque. — On peut employer le savon au peroxyde dans une foule de circonstances qui exigent un traitement alcalin en même temps qu'un traitement oxydant.

Pour la décoloration de certains tissus teints, pour la préparation des textiles avant leur teinture, etc..., nous avons donné ci-dessus les principales applications, mais il est évident qu'on peut l'appliquer encore dans d'autres cas.

Il réunit les conditions nécessaires à l'obtention d'un bon blanchiment, car il contient tous les éléments qui doivent y concourir.

BIBLIOGRAPHIE

Etudes sur la constitution des savons du commerce dans ses rapports avec la fabrication ; François MERKLEN, Directeur technique de la Savonnerie Charles ROUX fils. Avec une préface de A. HALLER. Gr. in-8° de 206 p. Marseille, libr. BARLATIER (1906).

L'industrie savonnière a été pendant longtemps une industrie basée sur des observations empiriques accumulées au cours des siècles.

Mais grâce à la concurrence qui devient de plus en plus vive, la nécessité d'une fabrication économique s'impose à tout industriel qui veut rester sur la brèche. Or, dans la fabrication du savon, l'économie s'acquiert par le choix judicieux des matières premières à mettre en œuvre, par la conduite rationnelle des traitements et l'utilisation intelligente des produits secondaires.

Envisageant le problème sous un aspect tout nouveau, M. MERKLEN a cherché à l'éclairer à la lumière des théories nouvelles. C'est ainsi qu'il applique à l'industrie du savon la règle des phases et considère les pricipaux cas qui peuvent se présenter.

Les conclusions qu'il tire de ses essais et de ses observations ont par conséquent une base solide, et nous ne saurions trop recommander la lecture de cet opuscule à tous ceux qu'intéresse l'industrie savonnière, aux théoriciens et aux praticiens, qui en tireront le plus grand profit. — X.

Cours de Physique, conforme aux programmes des certificats et de l'Agrégation de Physique ; par H. BOUASSE, professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse. 1re Partie : Mécanique physique. Grand in-8° de 236 p. Paris, lib. Ch. Delagrave (S. M.).

Ce cours se divise en quatre parties formant des traités indépendants : I. Mécanique physique ; II. Thermodynamique ; III. Electricité et Magnétisme ; IV. Optique. Etude des symétries.

La première partie que nous analysons renferme exposées, de la manière la plus simple, les principales applications de la mécanique rationnelle à la physique.

L'énumération des chapitres suffira à donner une idée des matières traitées dans cet ouvrage.

Nous citerons : les principes généraux de la mécanique, les propriétés générales des fluides, la viscosité, la résistance au mouvement, la théorie des ondulations, l'hydrodynamique, l'élasticité des solides étudiée dans leurs déformations la théorie de l'élasticité des corps isotropes, les déformations permanentes, la vibration des cordes, des verges, la résonance, les diapasons.

Cet ouvrage rendra des services non seulement aux futurs physiciens pour lesquels il a été spécialement écrit, mais encore aux candidats au certificat de mécanique rationnelle, ainsi qu'aux élèves de Polytechnique et de l'Ecole Centrale. Dr A. G.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

Application des Procédés graphiques à l'Étude des Électrolytes binaires et complexes

PAR GUILLAUME DE SMET,
Ingénieur

Par la publication de ce mémoire, nous avons eu pour but de contribuer à l'extension des nouveaux principes physico-chimiques, basés sur la théorie des ions. Nous avons voulu montrer aussi tout le parti que l'on peut tirer des représentations graphiques dans l'exposé de ces théories, si souvent abstraites et difficiles à saisir. Nous nous sommes occupés en premier lieu de la détermination de quelques constantes qui jouent un rôle capital en chimie analytique. Nous parlons du *coefficient de partage* et de la *constante de dissociation*. Entre ces deux facteurs importants, nous sommes parvenus à trouver une relation, qui donne lieu à une facilité extrême au point de vue de leur détermination. La théorie, comme elle en était faite jusque maintenant était basée surtout sur la loi de GULDBERG et WAAGE, sur l'influence des masses. Comme cette loi n'est applicable qu'à des composés binaires (dissociables en deux ions), il en résulte que toute cette théorie était loin d'être générale. Dans ce mémoire, au contraire, elle a été complètement généralisée. Une autre question, intimement liée aux précédentes, est celle de la recherche de la pression osmotique d'un corps à l'état dissous. Dans ces quelques pages, elle a été traitée dans tous ses détails, d'une manière originale et applicable dans tous les cas. Le procédé, que nous avons employé, a l'avantage de la simplicité et de l'exactitude, puisque toutes les démonstrations sont basées sur des considérations mathématiques.

Comme actuellement, on commence à enseigner partout les nouvelles théories, nous croyons avoir fait une besogne utile en publiant ce petit mémoire. Nous espérons, en effet, que l'emploi des constructions graphiques éliminera de cette science, tout ce qu'elle peut présenter d'abstrait, et permettra d'arriver à la généralisation de beaucoup de lois particulières.

I. — GÉNÉRALITÉS.

Il nous a semblé inutile de revenir sur des généralités relatives à la théorie des ions, que nous supposons connue, et sur laquelle on trouvera, au besoin, tous les détails voulus dans les auteurs appropriés, notamment A. HOLLARD, OSTWALD, etc. Nous nous contenterons de donner quelques définitions et de rappeler certains principes indispensables. Pour plus de facilité, nous commencerons par expliquer quelques notations, qui reviennent constamment dans ce mémoire.

v désigne un volume moléculaire, c'est-à-dire un volume contenant une molécule-gramme de substance en dissolution.

δ sera le degré de dissociation, c'est-à-dire, le rapport du nombre de molécules dissociées N', au nombre de molécules primitivement dissoutes N, donc $\delta = \frac{N'}{N}$. On peut encore le définir comme suit : c'est le rapport du nombre N' des éléments dissociés, au nombre N des éléments, qui seraient dissociés, si la dissociation était complète, donc $\delta = \frac{N'}{N}$. C'est surtout de cette dernière définition que nous ferons usage.

z est le nombre d'éléments formés par chaque molécule dissociée. Pour un composé binaire, par exemple $z = 2$.

Nous nous sommes proposé de chercher la loi de variation du degré de dissociation δ en fonction de la dilution pour un corps déterminé, en supposant la température constante.

Digitized by Google

La loi de GAY-LUSSAC appliquée aux corps dissous nous donne la relation $PV = RT$, entre la pression osmotique P, le volume V, et la température absolue $T = 273° + t$. $R = 84.700$ pour une molécule-gramme, si V est exprimé en cm^3 et P en grammes par cm^2. En supposant la température constante, cette loi peut être représentée par une hyperbole équilatère, si on fait abstraction du phénomène de la dissociation, qui a pour effet d'augmenter le nombre d'éléments dissous et partant la pression osmotique P. Si donc, on tient compte de la dissociation, nous pouvons chercher comment varie la pression osmotique en fonction du degré de dissociation δ. Si nous dissolvons dans un volume donné N molécules d'un corps dissociable, on aura $N\delta$ molécules dissociées et $N(1 - \delta)$ molécules non dissociées. Le nombre total d'éléments dans le volume considéré sera donc $Nz\delta + N(1 - \delta)$ et la pression osmotique sera produite par ces éléments. Si donc $P = P_0$ est la pression initiale (avant la dissociation, c'est-à-dire pour $\delta = 0$) et P la pression actuelle, nous aurons :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{N(1 - \delta) + Nz\delta}{N} = 1 + (z - 1)\delta.$$

Et si nous faisons $P_0 = 1$, on aura :

$$P = 1 + (z - 1)\delta$$

Cette équation représente une droite si z = Cte (cas des composés binaires).

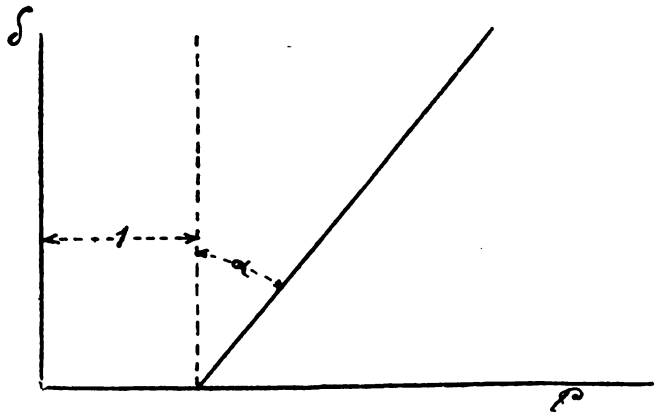


Fig. 1

Dans cette figure $\alpha = \text{arc tg}\,(z - 1)$, donc, pour un composé binaire $\alpha = 45°$.

Il est évident que cette représentation ne s'applique plus du moment qu'il s'agit d'un composé ternaire, puisqu'alors z, au lieu d'être une constante, prend successivement les valeurs 2, $2 + \frac{1}{1 + \alpha}$, 3. Nous verrons plus loin comment il faut opérer dans ce cas.

II. — VARIATION DE δ EN FONCTION DE v.

Nous traiterons successivement les deux cas qui peuvent se présenter :

a) Le composé en question est binaire ;

b) Le composé est dissociable en plus de deux éléments.

Composés binaires. — Cette étude est basée sur la loi de GULDBERG et WAAGE, concernant l'influence des masses. Elle ne s'applique qu'aux éléments dissociables en deux ions : elle s'énonce comme suit : Le rapport du produit des masses des deux éléments à la masse de la partie non dissociée est constant pour une même température.

Soit un volume V quelconque de la dissolution. N' le nombre de molécules-grammes d'un élément binaire, N le nombre de molécules-grammes dissociées,

Digitized by Google

m_1 et m_2 les masses des éléments provenant de la dissociation. On aura pour l'unité de volume, d'après la loi énoncée :

$$\frac{\frac{1}{2}\frac{N}{V} \times m_1 \times \frac{1}{2}\frac{N}{V} \times m_2}{\frac{N' - N}{V}(m_1 + m_2)} = k = \text{Cte}$$

ou bien : $\frac{N^2}{V(N' - N)} = \frac{4k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} = K = \text{Cte}.$

Or, $N = N'\delta$, et, si au lieu de considérer un volume quelconque V, nous considérons le volume moléculaire v, nous aurons :

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\delta^2}{1 - \delta} = K \qquad (1).$$

K s'appelle la *Constante de dissociation.*

Elle peut se déterminer pour une même température et pour un même corps binaire dissous par deux mesures de conductibilité électrique. En effet, on peut joindre à la relation (1), l'équation $\delta = \frac{\mu_v}{\mu_\alpha}$ (2), dans laquelle μ_v désigne la conductibilité moléculaire correspondant à un volume v et μ_α, la conductibilité qu'aurait la solution si la dilution était suffisante, pour avoir une dissociation complète.

Ostwald a donné à K la signification suivante : supposant $\delta = \frac{1}{2}$, alors $2K = \frac{1}{v}$. Le double de K est donc l'inverse du volume, c'est-à-dire la concentration pour laquelle la moitié de l'électrolyte est dissociée.

Ces considérations concernant la loi de Guldberg et Waage ont été trouvées dans Hollard (*Théorie des ions et de l'électrolyse*). Nous avons cru nécessaire de les rappeler ici, afin de pouvoir leur donner les développements qui suivent, et de faire leur étude graphiquement :

La loi $\frac{1}{v} \cdot \frac{\delta^2}{1 - \delta} = K$ peut s'écrire :

$$\delta^2 + Kv\delta - Kv = 0 \qquad (1).$$

Nous voyons immédiatement que cette équation représente une hyperbole puisque $K^2 > 0$.

Cherchons sous quelle forme se présenterait cette équation, si la courbe était rapportée à des axes rectangulaires, passant par son centre. Les formules de transformation seront :

$$v = V + a \text{ et } \delta = \Delta + b$$

En remplaçant, dans l'équation (1), v et δ par leurs nouvelles valeurs, nous aurons :

$$\Delta^2 + 2\Delta b + b^2 + K\Delta V + K\Delta a + KVb + Kab - KV - Ka = 0,$$

ou bien :

$$\Delta^2 + K\Delta V + \Delta[2b + Ka] + V[Kb - K] + b + Kba - Ka = 0.$$

Les coordonnées du centre seront donc :

$$b = 1 \text{ et } a = \frac{2}{K}.$$

Nous obtiendrons facilement :

$$\delta^2 + K\delta v + 1 = 0.$$

Digitized by Google

Les asymptotes de la courbe seront données par $\delta^2 + K\delta v = 0$, c'est-à-dire $\delta = 0$, le nouvel axe des v.
$\delta + Kv = 0$. Nous pouvons donc construire la courbe (fig. 2).

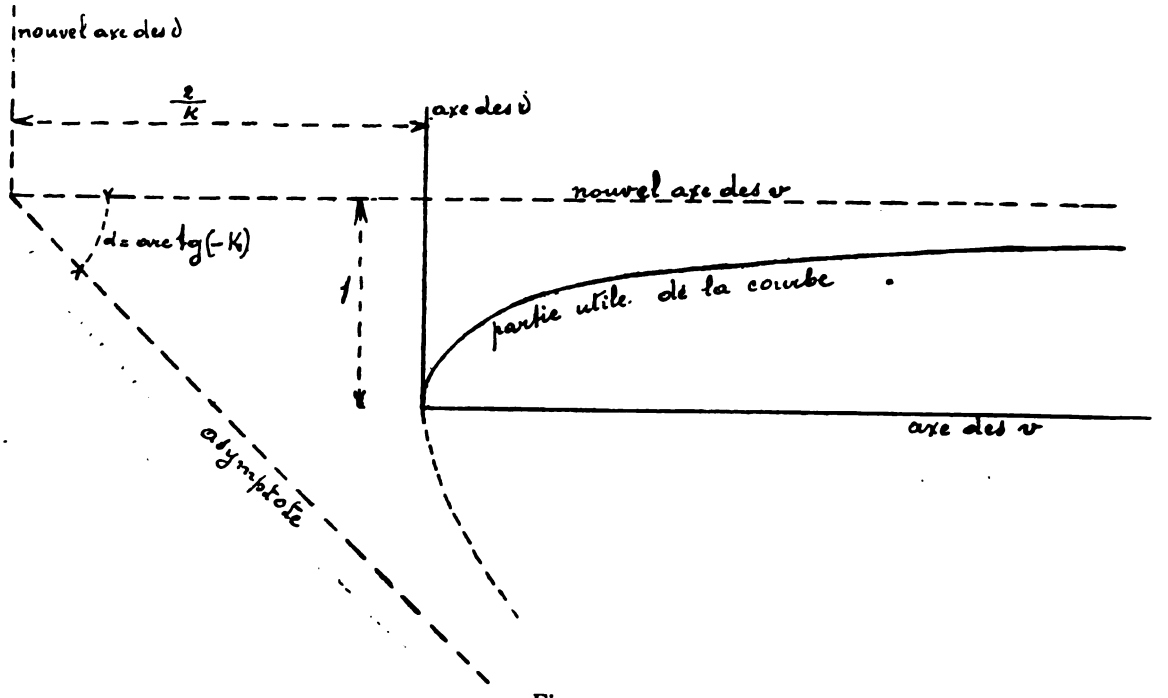


Fig. 2

Remarques. — 1° La courbe de la fig. 2 donne la loi de variation du degré de dissociation δ en fonction des volumes moléculaires v pour tous les électrolytes binaires dissous. Elle pourra donc rendre des services dans tous les cas. Il suffira de déterminer l'échelle des coordonnées par la valeur de la constante de dissociation K, différente d'un corps à l'autre et d'une température à l'autre. Cette détermination est suffisante, puisque K est le seul paramètre de l'équation :

$$\delta^2 + K\delta v + 1 = 0.$$

2° La courbe montre aussi que, théoriquement la dissociation n'est jamais complète, mais à partir d'un certain volume, on peut la considérer comme telle,

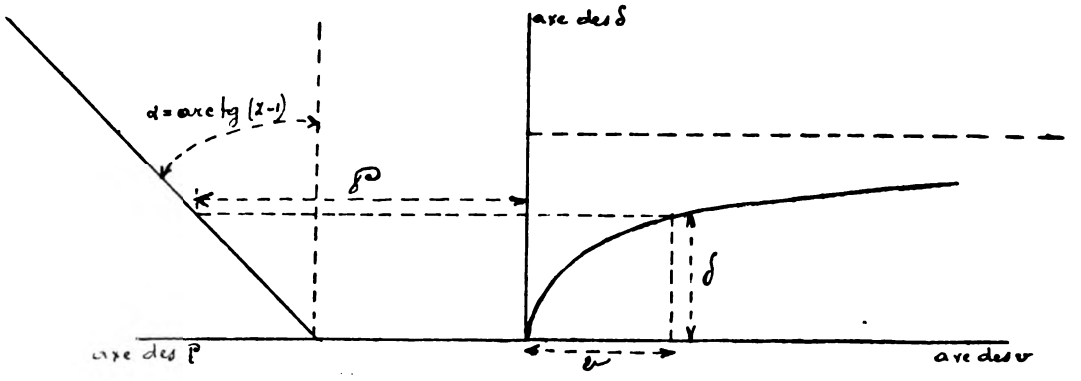


Fig. 3

attendu que la différence avec la dissociation complète ($\delta = 1$) peut être rendue plus petite que toute quantité donnée.

Digitized by Google

3° Les variations de δ sont surtout importantes pour les petites valeurs de v.

4° Nous montrerons la grande utilité de cette représentation graphique par quelques applications pratiques très intéressantes.

Applications : *a*) *Détermination de la pression osmotique en fonction de* v. — Il suffira de combiner les fig. (1) et (2). On porte v donné en abscisse, on trouve δ en ordonnée, et sur le diagramme à gauche (fig. 3) on aura la pression osmotique correspondante.

b) On pourra par un procédé analogue, déterminer la conductibilité moléculaire $\mu_v = \delta\mu_\alpha$. En effet, nous avons la relation $\mu_v + \delta\mu_\alpha$. Donc la courbe des δ est aussi la courbe des μ_v à une constante μ_α près. Il suffit donc de modifier l'échelle.

c) Comme application très importante, nous pouvons faire remarquer que cette courbe donne lieu à une détermination très commode du *coefficient de partage*, correspondant à un corps dissous binaire ; c'est ce que nous traiterons dans le chapitre suivant.

III. — Coefficient de partage.

Nous ne ferons que rappeler d'une façon très succincte la théorie du coefficient de partage, en y ajoutant quelques nouveaux développements très utiles. Puis, nous indiquerons une nouvelle détermination excessivement simple, basée sur la théorie de la constante de dissociation. Si nous prenons une dissolution d'un élément binaire, supposons que v en soit un volume moléculaire. On ajoute à cette solution, un volume z d'un second liquide non miscible avec le premier. Une certaine partie de la substance dissoute dans v, va pénétrer dans le liquide z. Supposons encore qu'il reste dans v une quantité $\frac{1}{a}$, c'est-à-dire que z a entraîné $1 - \frac{1}{a}$ de la molécule-gramme primitivement dissoute dans v. On a démontré que :

$$\frac{\frac{1}{a}}{v} = k\,\frac{1 - \frac{1}{a}}{z} \qquad (1)$$

k est ce qu'on appelle le *coefficient de partage*, il est constant pour un corps et des liquides déterminés. On peut donner à k la signification suivante : si nous faisons dans la relation (1) $\frac{1}{a} = \frac{1}{2}$ et $v = 1$, il nous reste $k = z$. Le coefficient de partage est donc le volume du second liquide, qu'il faut ajouter à l'unité de volume du premier, pour entraîner, par une seule opération, la moitié de la substance primitivement dissoute.

Supposons que l'on dispose d'un volume $n \times m$ du second liquide, et cherchons comment il faut opérer pour obtenir les résultats les plus efficaces, c'est-à-dire pour enlever le plus de substance possible au volume v du premier liquide. On peut opérer de deux manières :

a) On ajoute le second liquide $n \times m$ en une fois ; alors on aura :

$$\frac{\frac{1}{a}}{v} = k\,\frac{1 - \frac{1}{a}}{mn},$$

d'où

$$\frac{1}{a} = \frac{kv}{mn + kv} = \frac{1}{1 + \frac{m}{v}\cdot\frac{n}{k}} \qquad (2)$$

b) On peut faire n opérations chaque fois avec un volume m de liquide. Au bout de la première opération on aura :

$$\frac{1}{a} = \frac{kv}{m + kv}.$$

Digitized by Google

Supposons qu'au bout de la 2e opération il reste dans le volume v une quantité $\frac{1}{b}$ de substance. On aura : $\frac{1}{b} = \frac{kv}{m + kv} \times \frac{1}{a} = \left(\frac{kv}{m + kv}\right)^2$.

Et au bout de n opérations :

$$\frac{1}{n} = \left(\frac{kv}{m + kv}\right)^n = \frac{1}{\left(1 + \frac{m}{v} \cdot \frac{1}{k}\right)^n} =$$

$$\frac{1}{1 + \frac{m}{v} \cdot \frac{n}{k} + \left[\frac{n(n-1)}{1.2} \cdot \left(\frac{m}{v} \cdot \frac{1}{k}\right)^2 + \ldots\ldots + \left(\frac{m}{v} \cdot \frac{1}{k}\right)^n\right]} \qquad (3)$$

Remarques. — 1° Par la deuxième méthode nous aurons donc opéré beaucoup plus efficacement. L'influence de la répétition des opérations est rendue sensible par la partie du dénominateur, comprise entre parenthèses.

2° Théoriquement, la substance qui reste dans v n'est jamais nulle, seulement, on peut la rendre plus petite que toute quantité donnée, il suffira pour cela d'augmenter indéfiniment le nombre d'opérations n.

3° Si k est très grand et $\frac{m}{v}$ très petit, nous obtiendrons très sensiblement les mêmes résultats pas les deux méthodes, attendu qu'alors la suite des termes :

$$\frac{n(n-1)}{1.2}\left(\frac{m}{v} \cdot \frac{1}{k}\right)^2 + \ldots\ldots + \left(\frac{m}{v} \cdot \frac{1}{k}\right)^n$$

sera négligeable vis-à-vis de $1 + \frac{m}{v} \cdot \frac{n}{k}$, ce qui montre que, si ce cas se présente, c'est-à-dire si la solution primitive est très diluée, il sera inutile de multiplier les opérations.

IV. — Relation entre le coefficient de partage et la constante de dissociation.

Cette relation que nous avons établie est de la plus grande utilité, puisqu'elle donne lieu, comme nous le verrons, à une série d'applications très intéressantes. Nous venons de voir que, si nous ajoutons à un volume moléculaire v un deuxième liquide z non miscible avec le premier, il restera dans v une quantité $\frac{1}{a}$ de substance. Considérons un nouveau volume moléculaire $v_1 = va$. Au point de vue de la concentration, nous n'aurons rien changé, et par conséquent le degré de dissociation δ sera aussi resté le même. Il en résulte que les volumes moléculaires fictifs deviennent après 1, 2, 3.....n opérations, respectivement va, vb, vc.....vn ; ou bien en introduisant le coefficient de partage k :

$$va = v\left(\frac{m + kv}{kv}\right),\ vb = v\left(\frac{m + kv}{kv}\right)^2 \ldots\ldots \text{ et } vn = v\left(\frac{m + kv}{kv}\right)^n$$

Or, la loi de Guldberg et Waage nous fournit le moyen de relier ces variations de volume moléculaire aux variations du degré de dissociation. Nous avons, en effet :

$$\frac{v}{1} \cdot \frac{1 - \delta}{\delta^2} = K.$$

Si nous appliquons cette relation aux différents volumes en question, on aura après 1, 2, 3.....n opérations :

Digitized by Google

$$\frac{1}{v\left(\frac{m+kv}{kv}\right)}\cdot\frac{\delta_1^2}{1-\delta_1}=K \quad \ldots \quad \frac{1}{v\left(\frac{m+kv}{kv}\right)^n}\cdot\frac{\delta_n^2}{1-\delta_n}=K.$$

Si nous prenons v comme unité de volume, nous aurons donc après n opérations :

$$\left(\frac{k}{m+k}\right)^n \frac{\delta_n^2}{1-\delta_n}=K.$$

K = constante de dissociation peut être déterminée, comme il a été vu, par deux mesures de conductibilité électrique. Dès lors, on connaît l'échelle de la courbe, donnant les variations de δ en fonction des volumes moléculaires

$$\delta_n=\frac{\mu_n}{\mu_\alpha}$$

se mesure de même. On porte donc (fig. 4) δ_n en ordonnée, et en abscisse on trouvera le volume moléculaire correspondant V. Or, $V=\left(\frac{m+k}{k}\right)^n$, on en déduit la valeur du *coefficient de partage k*.

La détermination précédente de k a été faite dans le cas le plus défavorable ; il est évident qu'il est beaucoup plus avantageux de faire des mesures au bout de la première, au lieu d'en faire au bout de la n^{me}. Alors $\frac{k}{m+k}\cdot\frac{\delta_1^2}{1-\delta_1}=K$,

d'où : $$V=\frac{m+k}{k} \quad \text{et} \quad \frac{V-1}{1}=\frac{m}{k}$$

On trouvera ainsi k graphiquement, par une simple construction de quatrième proportionnelle.

Applications. — Une fois k déterminé, plusieurs problèmes qui, à première vue, semblent être très difficiles, pourront se résoudre très facilement. En effet, l'équation : $\left(\frac{k}{m+k}\right)^n\frac{\delta_n^2}{1-\delta}=K$ renferme comme paramètres n, m et δ_n. Il en résulte les trois problèmes suivants :

a) Déterminer le nombre d'opérations n à effectuer pour atteindre un degré de dissociation δ_n voulu, avec une quantité déterminée m de liquide.

b) Déterminer le degré de dissociation δ_n, correspondant à des valeurs déterminées de n et de m.

c) Déterminer le volume de liquide m à employer chaque fois, pour qu'au bout de n opérations, on obtienne un degré de dissociation δ_n.

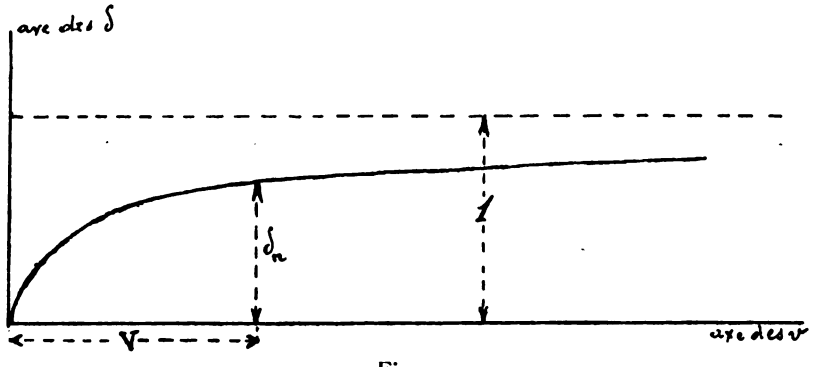


Fig. 4

Nous ne ferons que résoudre le problème *a*). On verra aisément que les problèmes *b*) et *c*) se traiteraient d'une façon tout à fait analogue.

Digitized by Google

Résolution du problème a). — Ayant déterminé la valeur de la constante de dissociation K, comme il a été vu, on commence par tracer la courbe des δ en fonction des volumes moléculaires v (fig. 4), puis on porte en ordonnée le δ_n à obtenir, on trouve ainsi en abscisse :

$$V = \left(\frac{m + k}{k}\right)^n$$

Posons $\frac{m}{k} + 1 = d$.

Alors :

$$V = d_n, \qquad n = \frac{\log V}{\log d}$$

d'où :

$$n = \log \left[V^{\frac{1}{\log d}} \right]$$

ce qui détermine n.

Cette résolution montre immédiatement un nouvel avantage de la construction graphique que nous avons proposée.

V. — Extension de ces principes aux corps dissociables en plus de deux ions.

Tout ce que nous avons vu jusque maintenant ne s'applique qu'aux composés binaires, puisque la loi fondamentale sur laquelle nous nous sommes basés (celle de Guldberg et Waage) n'est plus applicable aux autres composés.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'acides polybasiques, de bases polyacides, ou de sels dont un des radicaux (acide ou basique), ou dont les deux radicaux sont plurivalents, lorsque ces corps sont trop fortement dissociés. En effet, un acide bibasique, représenté par $R_{11}H^2$ pourra, pour une dissociation avancée, se dissocier, non plus seulement en deux ions $\overline{R_{11}H}$ et $\overset{+}{H}$, mais en trois ions $\overset{=}{R_{11}}$, $\overset{+}{H}$ et $\overset{+}{H}$. On a alors affaire à un équilibre beaucoup plus compliqué que lorsqu'il n'y a que deux éléments en présence, c'est-à-dire lorsque la loi de Gulberg et Waage peut s'appliquer. Voyons de quelle manière on peut procéder à l'étude de cet équilibre avec une approximation toujours suffisante. Considérons, par exemple, un élément ternaire, représenté par la formule $R_{11}H^2$. Pour ce corps, le phénomène de la dissociation peut se subdiviser en trois phases consécutives :

1° Un commencement de dissociation en ions $\overline{R_{11}H}$ et $\overset{+}{H}$, comme si l'élément était binaire; il est évident que, durant toute cette phase, la loi de Guldberg et Waage est applicable.

2° Durant cette deuxième phase, la dissociation en éléments $\overline{R_{11}H}$ et $\overset{+}{H}$ se complète, et d'autre part, la dissociation en ions $\overset{=}{R_{11}}$, $\overset{+}{H}$ et $\overset{+}{H}$ commence.

3° Durant cette troisième phase, il n'y a plus que dissociation en trois ions, $\overset{=}{R_{11}}$, $\overset{+}{H}$ et $\overset{+}{H}$, jusqu'à ce que la dissociation soit complète, c'est-à-dire qu'une nouvelle augmentation de la dilution ne modifie pas la conductibilité moléculaire μ_α.

Etude de ces différentes phases. — 1° Puisque, durant cette première phase, le corps en question peut être considéré comme binaire, on retombe dans le cas déjà traité, on peut tracer la courbe (δv) et résoudre les problèmes comme tantôt. Seulement, ici nous rencontrons une nouvelle difficulté, quant à la détermination de la constante de dissociation K. En effet, pour un élément binaire, K se mesure par $\delta = \frac{\mu_v}{\mu_{\alpha p}}$.

Mais, dans ce cas-ci, $\mu_{\alpha p}$ est une inconnue, puisqu'elle représente la conductibilité moléculaire qu'aurait la solution, si tous les éléments étaient complète-

Digitized by Google

ment dissociés en ions $\overline{\overline{R}}_{11}\overline{H}$ et $\overset{+}{H}$.

Détermination de $\mu_{\alpha p}$. — On peut procéder à cette détermination de deux manières différentes. *a*) En partant de μ_α (conductibilité moléculaire de la solution, si tous les éléments étaient dissociés en ions $\overset{=}{R}_{11}$, $\overset{+}{H}$ et $\overset{+}{H}$). Ce facteur peut se mesurer facilement. *b*) Par deux mesures successives de μ_1 et μ_2 se rapportant à des volumes moléculaires v_1 et v_2; tels qu'on est sûr d'être encore toujours dans la première phase.

a) Soit N le nombre d'ions contenus dans le volume moléculaire ∞_p. N' le nombre d'ions contenus dans le volume moléculaire ∞. On aura d'après la loi d'OSTWALD : $\frac{\mu\infty_p}{\mu\infty} = \frac{N}{N'} = \frac{2}{3}$ pour le cas qui nous occupe [corps ternaire] ;

donc : $\mu\infty_p = \frac{2}{3}\mu\infty$.

b) Aussi longtemps que nous restons dans la première phase, la loi de GULDBERG et WAAGE est applicable, et celle-ci nous fournit les relations suivantes :

pour la première mesure : $\frac{1}{v_1} \cdot \frac{\delta_1^2}{1 - \delta_1}$ K ;

et pour la deuxième : $\frac{1}{v_2} \frac{\delta_2^2}{1 - \delta_2} = K$.

En y joignant la relation $\delta = \frac{\mu_v}{\mu\infty_p}$, on aura :

$$\frac{1}{v_1} \frac{\mu_1^2}{\mu\infty_p(\mu\infty_p - \mu_1)} = \frac{1}{v_2} \frac{\mu_2^2}{\mu\infty_p[\mu\infty_p - \mu_2]}$$

Dans cette dernière équation, $\mu\infty_p$ est la seule inconnue, attendu que les autres facteurs qui y entrent tels que μ_1 et μ_2 peuvent se mesurer.

Remarque. — Afin d'opérer le plus exactement possible, il est recommandable de déterminer $\mu\infty_p$ des deux manières, ce qui donne lieu à une bonne vérification.

Détermination du volume moléculaire V, *à partir duquel, la deuxième phase commence.* — La valeur de K étant déterminée, comme nous venons de voir, nous pouvons nous servir de la courbe (δv) puisque nous en connaissons l'échelle. Seulement, il y a lieu de faire une remarque, quant à cette construction. Si nous opérons, comme nous l'avons fait pour les corps binaires, les ordonnées de la courbe seront les valeurs de $\delta = \frac{\mu_v}{\mu\infty_p}$; mais afin de pouvoir comparer les différentes phases, il importe de connaître $\delta_1 = \frac{\mu_v}{\mu\infty}$; il y a donc intérêt à remplacer la courbe (δv) par la courbe ($\delta_1 v$). Or, $\delta = \delta_1 \frac{\mu_v}{\mu\infty_p} = \frac{2}{3}\delta_1$, ce qui veut dire que les ordonnées de la courbe (δv) doivent être réduites dans le rapport de 2 à 3 pour arriver à la courbe ($\delta_1 v$). Il en résulte aussi que l'asymptote parallèle à l'axe des v sera distante de celui-ci de $\frac{2}{3}$ et non pas de 1 (fig. 5). La première phase sera finie du moment que le δ_1 mesuré tombera en dehors de la courbe ($\delta_1 v$). Ce moment se déterminera facilement par quelques mesures consécutives.

2° Soit A (fig. 5) le point final de la première phase. A partir de ce point, la courbe tracée ne pourra plus servir, mais elle devra être remplacée par une autre, résultant de la combinaison des deux phénomènes qui se produisent pendant la deuxième phase, c'est-à-dire le commencement de dissociation en ions $\overset{=}{R}_{11}$, $\overset{+}{H}$ et $\overset{+}{H}$ et la fin de la dissociation en ions $\overline{R}_{11}$, $\overline{H}$ et $\overset{+}{H}$. Pour être dans la possi-

Digitized by Google

bilité de tracer cette partie de la courbe, nous nous baserons sur le principe suivant :

Les phénomènes physico-chimiques, aussi longtemps qu'une nouvelle force n'entre pas en jeu, sont par leur nature même continus; on ne saurait donc admettre une variation brusque de δ, ce qui se traduirait par un point de rebroussement dans la courbe ($\delta_1 v$); si cependant ce point existait, ce serait évidemment le point A. De ces considérations, il résulte que la tangente en A, à la première partie de la courbe, sera nécessairement aussi tangente à la deuxième qui se raccorde à la première partie au point A.

Faisons pour le moment abstraction de la deuxième phase, quitte à la reprendre plus tard, et examinons ce qui se passe pendant la troisième.

3° Supposons qu'à partir du volume $v = 0$, la dissociation en ions $\overset{=}{R}_{11}$, $\overset{+}{H}$ et $\overset{+}{H}$ commence, sans passer par l'intermédiaire des ions $\overset{-}{R}_{11}$ $\overset{+}{H}$ et $\overset{+}{H}$. Alors, soit N le nombre d'ions du corps considéré comme binaire et correspondant à un volume moléculaire v (cas déjà traité). Soit N', au contraire, le nombre d'éléments, calculé dans l'hypothèse actuelle et correspondant au même volume v. Nous voyons immédiatement que : $N' = \frac{3}{2} N$.

Si μ_v est la conductibilité moléculaire dans le premier cas et V_v celle du deuxième cas, nous aurons d'après la loi d'OSTWALD :

$$\frac{V_v}{\mu_v} = \frac{3}{2} \quad \text{ou} \quad V_v = \frac{3}{2} \mu_v$$

Il en résulte que :

$$\frac{V_v}{\mu_\infty} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

Et si $\delta' = \frac{V_v}{\mu_\infty}$, on voit que $\delta' = \frac{3}{2} \delta_1$.

Donc, pour obtenir la courbe II de la fig. 5, il suffit de multiplier les ordonnées de la courbe I ($\delta_1 v$) par $\frac{3}{2}$.

Corollaire. — Il existe également une constante de dissociation pour cette troisième phase, puisqu'on peut facilement établir l'équation de la courbe d'v. La partie utile de cette courbe commence au moment où finit la deuxième phase. Mais ce point est impossible à déterminer, puisque, théoriquement, il n'existe même pas, attendu que δ_1 n'égale $\frac{2}{3}$ que lorsque $v = \infty$

Il en résulte que la courbe indiquant les variations de δ en fonction de v, pendant la deuxième phase ne saurait se raccorder à la courbe ($\delta' v$) qu'à l'infini. Les deux courbes auront donc même asymptote, ce sera la parallèle à l'axe des v, située à une distance de 1 de celui-ci.

Nous voyons donc que nous savons construire la courbe δv pour l'ensemble des trois phases (voir fig. 5).

Remarques. — 1° Si l'on désire avoir un point intermédiaire de la deuxième phase, on n'a qu'à faire une mesure de conductibilité électrique.

2° Il est évident que pour tracer les courbes δv, correspondantes à des corps dissociables et 4, 5.....n ions, on pourra faire des raisonnements analogues, on aura alors dans le phénomène 4,5.....n phases et les constructions seront de plus en plus compliquées.

3° Nous voyons aussi que toutes les applications que nous avons indiquées pour le cas des composés binaires, peuvent encore se faire pour le cas qui nous occupe actuellement, grâce à la construction de la courbe (δv). C'est ainsi que nous pouvons faire remarquer comme dans le cas déjà traité, que cette courbe donne

Digitized by Google

également la loi de variation de la conductibilité moléculaire à une constante près, puisque :

$$\mu_v = \delta\mu_\infty .$$

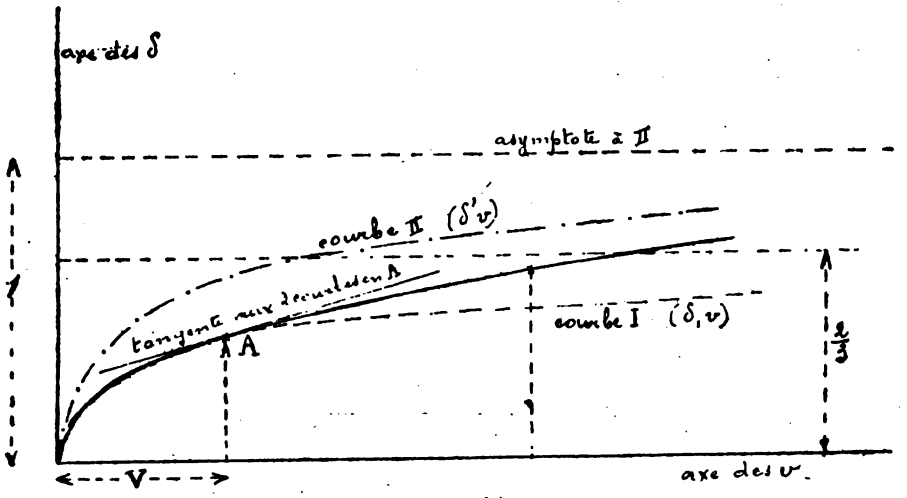


Fig. 5

On pourra, en second lieu, déterminer la variation de la pression osmotique en fonction du degré de dissociation δ et partant, en fonction des volumes moléculaires v ; mais la théorie sera un peu plus compliquée, comme nous le démontrerons d'ailleurs, dans le chapitre suivant, qui s'occupera de cette question excessivement importante.

VI. — Variation de la pression osmotique avec le degré de dissociation δ.

La loi de cette variation a été établie pour les composés binaires. Nous avons vu, en effet, que dans ce cas (fig. 3) elle pouvait être représentée par une droite, attendu que z = Cte = 2. En général, pour tous les corps, nous avons obtenu la relation : $P = 1 + (z - 1)\delta$ (1), si nous prenons pour pression initiale $P_0 = 1$.

Dans le cas des corps dissociables en plus de deux ions, des corps ternaires, par exemple, la relation (1) ne peut plus être représentée par une droite, puisque z au lieu d'être une constante, est une fonction de δ. Faisons l'étude de cette fonction. Aussi longtemps que nous restons dans le première phase z = Cte = 2,

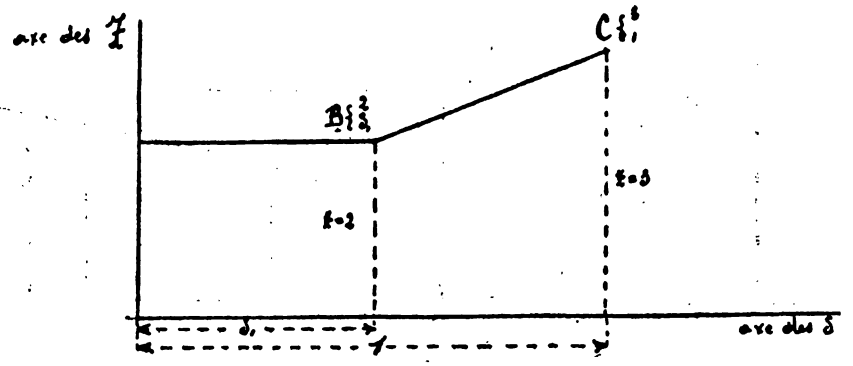


Fig. 6

c'est-à-dire jusqu'au point A de la courbe de la fig. 5, puis z varie continûment de 2 à 3, valeur finale que z atteint pour $\delta = 1$, ce qui est théoriquement impossible, puisque δ n'égale 1 que pour $v = \infty$. Il en résulte que z est une

Digitized by Google

fonction linéaire du degré de dissociation δ. Représentons-la graphiquement. Nous déduirons de cette représentation une relation analytique, qui nous permettra de faire une étude complète.

Le point B de la fig. 6 est le point où commence la deuxième phase, ses coordonnées seront $z = 2$ et $\delta = \delta_1$, δ_1 est le degré de dissociation correspondant au point A de la fig. (5). L'équation de la droite BC sera :

$$z - 3 = \frac{3 - 2}{1 - \delta_1}[\delta - 1]$$

ou :

$$z - 3 = \frac{1}{1 - \delta_1}(\delta - 1), \text{ ce qui donne : } z = \frac{2 - 3\delta_1 + \delta}{1 - \delta_1} \qquad (2)$$

Partons de cette relation pour rechercher comment varie la pression osomotique en fonction de δ. Nous n'avons qu'à remplacer dans la relation :
$P = 1 + (z - 1)\delta$, la valeur de z par celle fournie par l'équation (2).

Nous aurons : $P = 1 + \left(\frac{2 - 3\delta_1 + \delta}{1 - \delta_1} - 1\right)\delta$, d'où, en effectuant les opérations indiquées :

$$\delta^2 + \delta[1 - 2\delta_1] - (1 - \delta_1)P = 1 - \delta_1.$$

Cette équation représente une parabole. Cette parabole sera très facile à construire. En effet, comme le montrera la fig. 7, les points de la courbe, B_1 et C_1 correspondants aux points B et C de la fig. 6, sont faciles à trouver, et les tangentes en ces points également. En effet, au point B_1, la tangente sera la droite : $P = 1 + (2 - 1)\delta = \delta + 1$. Au point C_1, au contraire, la tangente aura pour équation :

$$P = 1 + (3 - 1)\delta = 2\delta + 1$$

Alors, connaissant deux points de la parabole, et les tangentes en ces points, la courbe se tracera aisément par le procédé connu.

Afin de pouvoir en tirer toutes les conséquences possibles, nous avons combiné ce diagramme avec la courbe (δv) de la fig. 5.

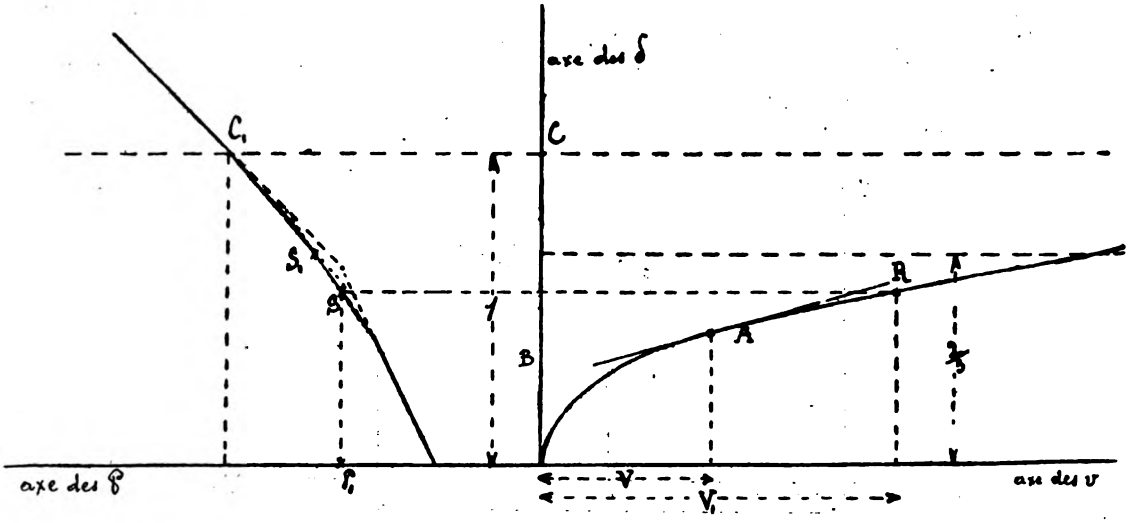


Fig. 7

Cette construction nous donne immédiatement les valeurs de la pression osmotique correspondantes à des volumes moléculaires donnés. Ce procédé est complètement analogue à celui que nous avons indiqué pour le cas des composés binaires (fig. 3).

Digitized by Google

Les diagrammes de la fig. 7 résolvent d'une façon extrêmement simple les problèmes suivants qui, autrement pour des composés dissociables en plus de deux ions, seraient très difficiles. Etant donné un volume moléculaire V_1, déterminer : la conductibilité moléculaire, le degré de dissociation et la pression osmotique qui y correspondent.

On porte en abscisse, sur l'axe des V, le volume V_1, donné; on trouve alors sur la courbe δv, en premier lieu le degré de dissociation RV_1, et en second lieu, la conductibilité moléculaire, qui ne diffère de δ, que par une constante $\mu_{v_1} = \delta\mu_\infty$

Puis, en menant par R une parallèle à l'axe des V, on trouve sur le diagramme ($P\delta$) le point S, ce qui nous donne la pression osmotique P, correspondante à V_1.

En résumé, nous pouvons donc dire que ces courbes caractérisent complètement les solutions, qu'il faut examiner ; il sera donc inutile d'insister sur les avantages qu'elles présentent. Aussi, au point de vue de l'enseignement, nous croyons que les élèves comprendront beaucoup plus facilement ces théories, assez abstraites, du moment qu'elles leur seront proposées sous la forme que nous avons donnée à cette étude.

VII. — Coefficient de partage.

Pour compléter ce mémoire, il convient de dire encore quelques mots concernant le coefficient de partage. Nous avons vu, comment il y avait moyen de procéder à sa détermination en partant de la constante de dissociation, lorsqu'il s'agissait de composés binaires. Cette détermination était facile, parce que pour ces corps, nous savons mettre la loi de variation (δv) sous forme analytique :

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\delta^2}{1 - \delta} = K$$

Ici, pour des corps dissociables en plus de deux éléments, ce procédé est inapplicable, mais nous savons opérer graphiquement. En effet, les volumes moléculaires fictifs seront comme dans le cas traité :

$$v\left(\frac{m + kv}{kv}\right), \quad v\left(\frac{m + kv}{kv}\right)^2, \ldots \text{ etc.}$$

Au bout de la première opération, on déterminera δ par une mesure de conductibilité électrique; on le portera en ordonnée sur la courbe de la fig. 5, et en abscisse on trouvera le volume moléculaire fictif, d'où la valeur du coefficient de partage k.

Comme nous l'avons dit dans notre introduction, nous avons essayé de généraliser quelques principes scientifiques, qui, jusqu'ici, n'étaient applicables qu'à quelques cas particuliers. Mais, ce que nous avons montré aussi, c'est que la chimie analytique, tout comme une autre science, peut tirer profit de tracés graphiques, chaque fois qu'une loi ne peut plus être mise sous une forme analytique. Bien d'autres phénomènes compliqués peuvent être étudiés d'une façon analogue; il en est ainsi, par exemple, des phénomènes qui s'accomplissent durant le lavage des précipités. Nous nous proposons donc, dans un prochain mémoire, de donner une théorie du lavage, simplifiée et néanmoins complète, en nous basant sur des considérations analogues à celles qui nous ont servi dans le présent travail.

Digitized by Google

Dosage simple et rapide du cuivre par volumétrie gazeuse

PAR M. ANTOINE DE SAPORTA.

Le cuivre, dans les laboratoires, se dose par voie électrolytique. Résultats parfaits, mais aussi coût de l'appareil: cinq cents francs. Il est encombrant, nullement transportable, ne peut servir qu'au dosage d'un petit nombre de métaux et ne fonctionne pas très rapidement.

Le procédé que nous recommandons est loin d'exiger une dépense d'établissement aussi lourde. Pourtant, il est à la fois rapide, très sûr et suffisamment précis pour un agronome comme pour un commerçant ou un industriel. Avec un peu d'habitude, les erreurs commises ne dépassent pas 0,7 %. Aussi n'hésitons-nous pas à le recommander aux personnes même peu familiarisées avec les pratiques de l'analyse chimique, ne possédant qu'une balance au centigramme et que ne satisfont pas les méthodes au sulfure de sodium et au cyanure de potassium.

Lorsqu'on additionne goutte à goutte de soude caustique concentrée un mélange, à proportions convenables, de sulfate de cuivre [1] et de sulfate d'hydrazine, la liqueur, primitivement bleue, jaunit, rougit finalement et il se dégage du gaz azote. Le volume et le poids du gaz recueilli et mesuré sont proportionnels à la richesse en cuivre de la solution.

Ainsi, 2 grammes de sulfate de cuivre cristallisé et pur libèrent, sous l'action combinée de la soude et du sel d'hydrazine, 44 cc. 8 d'azote sec à 0° et 760, ou enfin 56 milligr. de gaz (observation de M. Joseph DE GIRARD) [2].

$$4(SO^4Cu + 5H^2O) + SO^4H^2.N^2H^4 + 10NaOH = 5SO^4Na^2 + 2Cu^2O + 28H^2O + N^2.$$

L'opération peut se faire soit avec un calcimètre TRUBERT, monté pour le dosage des sels ammoniacaux, soit avec un calcimètre BERNARD, légèrement transformé. Ces deux instruments ont été successivement étudiés et figurés dans divers recueils [3] et nous ne reviendrons plus ni sur leur description, ni sur leur fonctionnement.

1° *Calcimètre* TRUBERT. — On introduit dans le flacon à réaction, avant de le boucher, une prise convenable du produit à essayer, 2 grammes de sulfate de cuivre pur, s'il s'agit d'une tare [4], diffusée dans 30 à 50 cc. d'eau pure, puis un léger excès de sulfate d'hydrazine en solution (15 à 16 cc. dans le présent cas). Le mélange, supposé froid, se trouble un peu et il se produit un dépôt bleu dont on ne se préoccupe pas. On note le volume et la température du liquide réagissant, soit 54 cc. et 16° C. On charge la grande jauge à fond rond avec de la soude caustique à 36° B. fraîche et refroidie et on l'introduit avec précaution dans le vase en évitant toute projection ou éclaboussure. On bouche, on enfonce le bouchon et on coiffe avec la cloche pleine d'eau le crochet du tube de dégagement qui aboutit dans la cuve à niveau constant. Le vase et son chargement baignent dans une gamelle d'eau fraîche à la température du laboratoire et du liquide de la cuve.

Cela fait, saisissant le vase par la couronne du goulot, on l'incline doucement de façon à verser *goutte à goutte* la soude dans la liqueur. L'on remue après chaque addition d'alcali et l'on n'ajoute de nouvelle soude que lorsque le dégagement se ralentit trop. Quand l'arrivée de nouvelles traces de soude, suivie d'une agitation prolongée, ne provoque plus de sortie de bulles et qu'une légère tendance à l'absorption se manifeste, l'opération est terminée. On dégage la cloche, on

1. Ou de tout autre sel de cuivre soluble.
2. *Bl.* **1904**, [3], **31**, 905.
3. Notamment dans la *Nature*, la *Revue de viticulture*, la *Revue gén. des Sc.* etc. Voir aussi notre *Physique et Chimie viticoles*. Paris, CARRÉ et NAUD.
4. Nous appelons ainsi pour la commodité du langage, l'expérience de comparaison faite avec un produit pur.

Digitized by Google

ouvre le vase et l'on mesure au thermomètre la température finale de réaction; si l'opération a été bien conduite, l'élévation de température ne doit pas dépasser 3/4 de degré, 1° au plus (dans le cas présent on ne doit pas observer plus de 17°). On se rend compte facilement du volume de la soude dépensée et avec un peu de soin on évite les projections de la liqueur réduite à l'intérieur de la jauge. Il suffit pour cela d'agiter circulairement et sans secousse, la base du flacon restant toujours immergée dans l'eau. (Fig. 1.)

On ferme le robinet de la cuve et on la remplit d'eau en arrosant la cloche afin d'égaliser les niveaux intérieur et extérieur, si cela est impossible (dégagements trop faibles), on glisse un godet sous la cloche et on la transporte avec son contenu dans un vase plus profond (seau, pot à eau)[1] pour procéder à la lecture. Soit 44 le nombre observé; on ajoute à ce chiffre brut le nombre total des cc. réagissants divisé par 12. Ce diviseur étant assez élevé, un calcul rigoureux est inutile.

Volume primitif sulfates S + S'.....	54 cc.
Soude dépensée S''	6 cc.
Total	60 cc.

$\frac{60}{12} = 5$. On ajoute 5 cc. à 44: résultat 49. En complétant le calcimètre TRUBERT par une seconde cloche, on peut, au lieu de noter simplement la tare, la conserver indéfiniment en maintenant la cloche dans un vase plein d'eau; la masse gazeuse se plie d'elle-même aux circonstances atmosphériques et il suffit d'ajouter la constante de correction qui ne dépend que des conditions primitives d'expérience.

L'opération proprement dite, concernant le produit à essayer, se fera immédiatement après si l'on n'a qu'une cloche, ou à n'importe quel moment si l'on a mis en réserve une cloche à tare. On éprouvera un échantillon renfermant autant de cuivre que 1 à 3 grammes de sulfate, en liqueur presque neutre ou faiblement acide, on suivra toutes les précautions indiquées, et on accroîtra le résultat brut de $\frac{S + S' + S''}{12}$ traduit en cc. de gaz. Nous reviendrons tout à l'heure sur le traitement des substances cupriques[2].

2° *Calcimètre* BERNARD. — Prenons le type original classique. Pour lui faire jouer le rôle de cupromètre, il convient de munir l'instrument d'une tringle verticale en laiton, ajustée sur deux tourillons en saillie. Le long de la tringle peut glisser et se fixer à la hauteur voulue un collier à vis qui supporte la queue de la boule mobile. (Fig. 2.) De plus, le tube abducteur de dégagement aboutit à un bouchon spécial suffisamment gros pour obturer un vase à réaction d'environ 350 à 400 cc. à large goulot, identique à celui du TRUBERT. Comme le forçage du bouchon accroît largement la pression interne, le second trou du bouchon donne passage à un tube métallique armé d'un robinet pour évacuer l'air comprimé. (Fig. 3.)

Pour opérer, on fait mouvoir la poire jusqu'à ce que le creux du ménisque dans le tube mesureur effleure le 0 et on introduit dans le vase à réaction, débouché et plongé dans l'eau fraîche, la solution cuivrique mélangée d'hydrazine et la jauge chargée de soude. Boucher, le robinet étant ouvert, vérifier le zéro et fermer le robinet. Attendre quelques instants en agitant sans renverser; s'assurer que le niveau reste invariable. Déverser ensuite, toujours *goutte à goutte,* la soude dans le mélange; suivre les prescriptions indiquées ci-dessus, baisser la boule mobile, comme en calcimétrie, en suivant le niveau. Quand celui-ci s'est fixé dans le tube, baisser encore la poire en la vissant de manière à produire une dépression de 3 ou 4 divisions. Agiter alors fortement une dernière fois, dévisser et remonter la boule, en égalisant soigneusement le niveau, et visser définitivement.

1. C'est intentionnellement que nous indiquons formellement l'emploi d'ustensiles communs, étrangers aux laboratoires.

2. C'est également la teinte qui doit faire juger du volume d'hydrazine à dépenser. Si on n'en prend pas assez, l'opération est naturellement manquée; mais si on en emploie trop, l'introduction de la soude provoque une élévation de température et l'on n'a aucun intérêt à gaspiller un réactif relativement cher, quoique un essai ne revienne pas à 4 centimes.

Digitized by Google

Le flacon ne doit pas cesser d'avoir sa base immergée. Attendre quelques minutes et procéder enfin à la lecture.

Cette fois-ci, il n'y a pas à se préoccuper d'estimer les volumes liquides des réactifs, la succion ayant extrait tout l'azote naissant, et si, par défaut de précaution, le dégagement gazeux a été forcé à raison de l'excès de chaleur, il suffit d'attendre quelques instants, le flacon baignant toujours dans l'eau, et de hausser la boule mobile au fur et à mesure des progrès de l'absorption. Ce n'est, en somme, qu'une perte de temps.

L'ouverture du robinet ne doit pas modifier l'égalité des niveaux. Après avoir

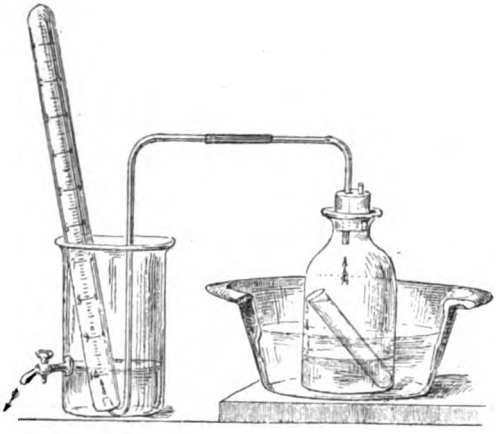


Fig. 1

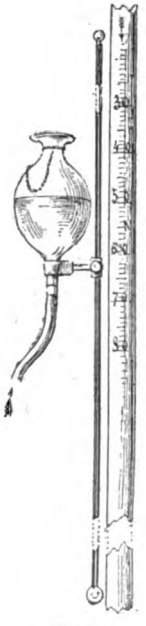


Fig. 2

Fig. 3

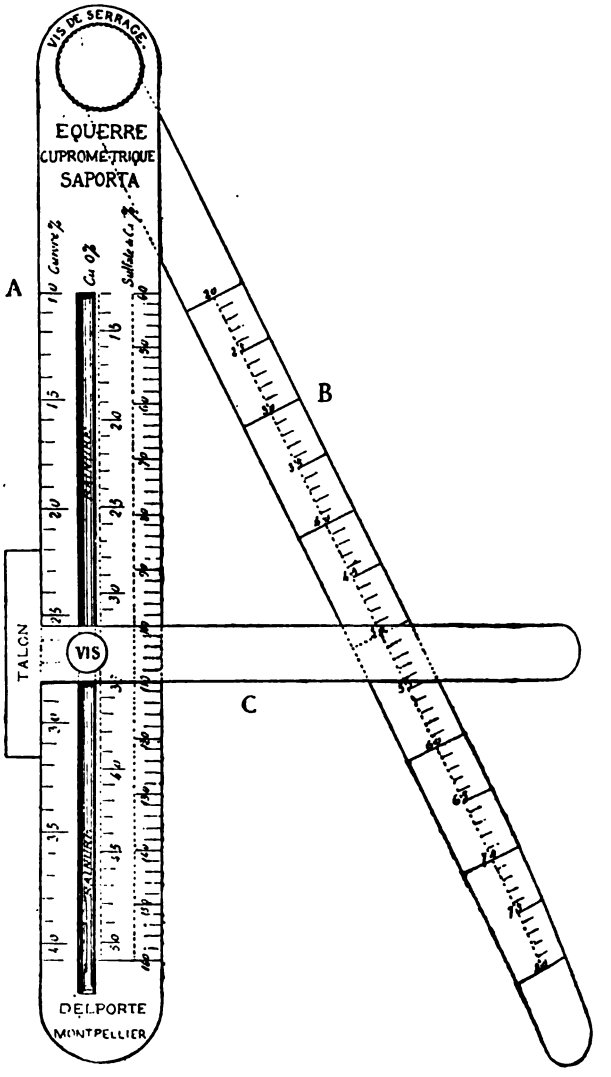


Fig. 4

dégagé le bouchon, on lit la température du mélange. Dans les mêmes conditions que ci-dessus, le résultat brut observé serait de 49 cc. sans correction.

Quoi qu'il en soit, avec l'un ou l'autre appareil, il faut deux opérations : une *tare*, avec 2 grammes de sulfate de cuivre *pur*; une *expérience*, avec une dose du produit à essayer telle qu'il se dégage au moins 20, au plus 80 cc. d'azote humide. Il n'est pas difficile, en appréciant l'intensité de la couleur bleue de la solution, de rester en dedans de ces limites. Le calcimètre TRUBERT permet peut-être mieux d'apprécier les dégagements très forts, voisins de 90 ou de 100 et avec

Digitized by Google

l'un ou l'autre appareil, si le volume recueilli est trop faible, il est aisé de recommencer l'expérience, même plusieurs fois, avec des doses répétées dont les produits s'accumuleront dans la cloche ou le tube mesureur. De là l'utilité du collier à vis qui permet de conserver jusqu'à une nouvelle opération les anciennes tares et les anciennes mesures au Bernard.

Préparation de la liqueur d'épreuve. — Plusieurs cas sont à envisager :

1° Essai d'un sulfate de cuivre ou d'un composé de cuivre soluble, sauf quelques impuretés ne contenant pas de cuivre. On en pèse, suivant richesse présumée, 2, 3 ou 4 grammes bien broyés, qu'on traite d'abord par 25 ou 30 cc. d'eau froide. Si la liquéfaction est prompte, c'est qu'il y a addition de carbonate d'ammoniaque. Dans ce cas, on traite progressivement à chaud par l'acide sulfurique et on chasse l'ammoniaque elle-même par ébullition avec une lessive alcaline. On redissout ensuite le précipité dans le moins possible d'acide sulfurique et on affaiblit finalement l'acidité par une très minime addition d'alcali dilué. Règle générale, la liqueur obtenue doit rougir légèrement le tournesol. On porte à un volume convenable, 50 à 60 cc. que l'on mesure (cas du TRUBERT seulement).

Si la matière ne se dissout que lentement dans l'eau froide, on chauffe pour activer l'incorporation et on ajoute, si besoin est, une très faible trace d'acide sulfurique. Etendre à un volume suffisant et procéder à l'opération ;

2° Essai d'un sel basique ou d'un verdet gris. Si la matière n'est pas intégralement soluble dans l'eau froide ou chaude ; on acidule peu à peu jusqu'à parfaite attaque et on continue comme ci-dessus.

Il est presque toujours avantageux d'augmenter le poids de l'échantillon, de le dissoudre, de porter la liqueur à un volume connu dont on prélèvera à la pipette une portion aliquote pour l'éprouver. Exemple : peser 10 grammes de matière, attaquer, étendre à 200 cc. exacts, prélever à la pipette deux prises de 20 cc. qui correspondront à 2 grammes ;

3° Souvent le sulfate ou l'oxyde cuivrique sont diffusés dans un grand excès de matière inerte. C'est le cas, par exemple, d'une sulfostéatite à 10 %. Alors on fera digérer, dans un vase de dimensions convenables, 50 gr. de sulfostéatite avec 100 gr. exacts d'eau acidulée, d'abord à froid pendant plusieurs heures, puis à chaud. Avant la chauffe, on équilibre le vase et son contenu avec une tare sur l'un des plateaux d'une balance ROBERVAL ; après digestion à chaud et refroidissement, on compense, s'il y a lieu, la perte de poids au moyen de quelques gouttes d'eau. On filtre, on recueille les premiers 50 cc. obtenus, on les traite par un peu de soude pour affaiblir l'acidité et l'on procède comme ci-dessus.

4° Dans le cas d'un alliage ou minerai de cuivre, il convient d'attaquer par l'acide nitrique. Chasser par évaporation l'excès d'acide, reprendre le résidu par un peu d'eau ; filtrer et transformer à chaud le nitrate en sulfate par addition d'acide sulfurique jusqu'à ce que l'apparition de vapeurs blanches dénote l'expulsion parfaite des produits nitreux qui fausseraient l'expérience en agissant sur l'hydrazine. En revanche, la présence de métaux autres que le mercure et l'argent ne gêne pas la réaction.

Il convient dans tous les cas de ne jamais opérer que sur les liqueurs absolument refroidies.

Si l'on possède un bon baromètre, chaque fois qu'on fait une tare, il est avantageux de noter la pression ainsi que la température et lorsque les mêmes circonstances se reproduiront, on pourra reprendre l'ancienne tare.

Equerre cuprométrique. — Une fois la tare et l'opération terminées, il faut se livrer à un calcul de proportion assez fastidieux ; l'emploi de l'*équerre cuprométrique* (Fig. 4.) évite cette peine.

Cet instrument se compose de deux grandes règles A et B. La seconde divisée sur son axe en unités de 0 à 100 (plus simplement en pratique de 20 à 80) peut pivoter autour du point fixe O, comme une branche de compas et s'immobiliser par une vis de serrage : la première A, à rainure médiane, porte à partir d'une certaine distance de O trois graduations parallèles : l'une donnant le pourcentage en sulfate de cuivre pur de la matière étudiée, la seconde le pourcentage en oxyde de cuivre (ou pourcentage légal conventionnel), la troisième le pourcentage en cuivre métallique. On est toujours supposé opérer sur 2 grammes de matière.

Digitized by Google

Une réglette C se meut perpendiculairement à A et peut s'immobiliser par une vis de serrage qui glisse le long d'une rainure.

Manière d'opérer. — Effectuer une tare avec 2 grammes de sulfate de cuivre pur. Nombre trouvé : après correction (TRUBERT) ou sans correction (BERNARD): 49. Desserrer les vis: faire d'abord coïncider le biseau supérieur de la réglette C avec le trait marqué 100 sur la règle A (échelle du sulfate de cuivre). Serrer d'abord la vis du curseur, puis faire tourner B autour du pivot jusqu'à ce que le biseau droit de C vienne coïncider avec le trait 49 de l'axe de B. Serrer alors la vis O; le réglage est fait.

L'opération cuprométrique ayant été faite avec le produit à essayer, on trouve par exemple 62 (TRUBERT corrigé ou BERNARD brut). On desserre alors la vis du curseur et l'on fait glisser l'équerre jusqu'à ce que le biseau effleure à droite le trait 62. Le biseau (partie gauche) indique immédiatement sans calculs ni corrections, la richesse vraie de l'échantillon éprouvé 1° en sulfate de cuivre (125,5 %)[1], 2° en oxyde de cuivre (40 %), 3° en métal pur (32,2 %).

Pour les matières trop pauvres en cuivre (moins de 50 % de sulfate par exemple), on double ou on triple le poids de l'échantillon d'épreuve et l'on divise par 2, par 3, etc., le résultat obtenu.

A défaut de sulfate de cuivre pur, les tares peuvent être pratiquées avec 250 x 2 ou 500 milligr. de cuivre rouge sans alliage ni oxyde, en se réglant sur le trait 25 de l'échelle de gauche. On dissout le métal dans l'acide nitrique, qu'on expulse ensuite complètement par l'acide sulfurique à chaud, puis on neutralise en étendant à un volume convenable[2].

RÉACTIFS A EMPLOYER DANS LE COURS DES OPÉRATIONS.

Sulfate de cuivre pur. — Il faut employer des cristaux limpides, bleus, non effleuris, fournissant une solution claire que l'ammoniaque ne trouble pas (absence de fer).

Sulfate d'hydrazine. — Se vend en beaux cristaux inaltérables. On les pulvérisera et on les fera fondre dans l'eau bouillante de façon à obtenir une liqueur à 25 grammes par litre qui se conservera indéfiniment et dont 7 à 8 cc. suffiront pour 1 gramme de sulfate ou l'équivalent en cuivre.

Soude à 36° B. (densité, 1,32). — Garder la soude à la chaux dans une conserve bien bouchée. Ne préparer la lessive que par petites quantités à la fois en mélangeant quatre parties de soude à cinq parties d'eau chaude. Filtrer au besoin sur amiante ou laine de verre (jamais sur papier). Les récipients contenant de la soude à l'état solide ou liquide ne doivent pas être obturés au verre, mais bien au caoutchouc ou au liège.

Enfin, si on veut s'assurer qu'après attaque aux acides et lavages à l'eau bouillante, un résidu a été dépouillé de toute trace de cuivre, on neutralise les rinçures ultimes avec un peu de soude qu'on sature ensuite par un léger excès d'acide acétique. Ce mélange doit ne pas se colorer en rouge par le ferrocyanure de potassium (prussiate jaune), sinon le cuivre n'est pas épuisé.

Il n'est que juste de mentionner, pour finir, le procédé volumétrique de dosage du cuivre par l'hydrazine *à chaud,* en liqueur neutre, préconisé, il y a plusieurs années déjà, par PURGOTTI. Nous l'avons expérimenté avec plein succès. Il présente toutefois l'inconvénient d'exiger un appareil un peu compliqué (azote nitrique) et de requérir certaines précautions superflues en opérant *à froid.*

La méthode de PURGOTTI a, du reste, cela de commun avec la nôtre, que si l'on dispose d'un bon baromètre et de tables spéciales, la tare est inutile. Il suffit de régler notre équerre sur le chiffre 44 cc. 8 divisé par le coefficient spécial aux conditions atmosphériques du jour, ce qui ramène à un taux voisin de 48 ou de 50.

1. Il n'y a là rien de paradoxal, car le verdet et à plus forte raison le verdet gris est à poids égal plus riche en cuivre que le sulfate de cuivre cristallisé.

2. Enfin 214 milligr. de chlorhydrate d'ammoniaque pur (sel ammoniac, chlorure d'ammonium) diffusés dans 30 à 40 cc d'eau et traités par l'hypobromite reproduisent sensiblement la tare. Avec les deux types de calcimètre on opère *exactement* comme pour le dosage du cuivre : même matériel, même marche, mêmes précautions et correction.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

Le coton dans l'Afrique occidentale française ; par Y. HENRY, directeur d'Agriculture. Grand in-8°, VI-346 p. Paris, lib. A. CHALLAMEL (1906).

Depuis que l'Amérique est devenue un centre de production du coton le plus important du monde, le fournisseur presqu'exclusif des manufactures européennes, il était à craidre que, dans ce pays des trusts, un beau jour les marchés européens fussent à la merci d'un trust du coton.

Cette perspective alarmante ne fut pas sans provoquer quelqu'inquiétude dans les centres industriels qui occupent des milliers d'ouvriers à transformer le coton brut en produits manufacturés. Il se forma aussitôt des Sociétés d'études et grâce au concours bienveillant des Pouvoirs publics, des missions ont été organisées pour étudier la culture du coton dans les colonies françaises et dans les centres producteurs étrangers, afin d'introduire les types les mieux adaptés au climat et au sol, et de nous mettre à même de tirer de notre domaine colonial les matières premières indispensables à notre industrie.

Aussi, depuis quelques années, il a été publié différentes monographies sur le coton étudié au multiple point de vue botanique, agricole, commercial, industriel et économique.

La monographie de M. HENRY est une des mieux documentées et des plus instructives à cet égard.

Cette brochure éditée à l'occasion de l'Exposition coloniale de Marseille est l'exposé des connaissances agronomiques que nous possédons à l'heure actuelle sur l'exploitation du cotonnier en Afrique occidentale.

Chacune des trois parties dont elle se compose se rapporte à un des trois centres cotonniers : Sénégambie, Soudan et Dahomey. L'auteur y fait ressortir les caractéristiques propres à chacun d'eux et relate les phases par lesquelles a passé cette question ainsi que son état actuel.

La quatrième partie contient des indications générales sur le travail industriel du coton, l'installation d'une usine d'égrenage et de pressage.

Enfin, la 5° partie comporte les éléments d'appréciation de la valeur des fibres du coton et leur utilisation dans les essais de culture et sélection.

De l'ensemble de cette documentation, dont une partie est le fruit de deux années de travail des services d'agriculture récemment constitués, se dégage la notion que la question cotonnière en Afrique occidentale est en bonne voie.

La participation si active et si soutenue de l'Association cotonnière coloniale et la rapidité avec laquelle progressent les voies normales de pénétration promettent d'espérer, à brève échéance, l'établissement d'un courant d'exportation de coton vers la Métropole.

Dr GILLOT.

Moderne Chemie, par Sir William RAMSAY, traduction allemande du Dr Max HUTH. Deux vol. in-8° de 150 p. et 394 p. Prix : 2 fr. 50 et 3 fr. 75. Halle, Librairie Wilhelm-KNAPP (1905 et 1906).

Pendant le premier siècle de son existence, la chimie a surtout été une science expérimentale ; si des lois ont été trouvées pendant cette période de son histoire, elles n'avaient pas le caractère de généralité que possèdent les lois découvertes dans ces dernières années et vers lesquelles l'attention se porte maintenant d'une manière de plus en plus vive. Jusqu'ici presque tous les traités de chimie appartiennent à deux genres : les ouvrages de chimie contenant une série de monographies des éléments et de leurs principaux composés et les ouvrages envisageant surtout les lois régissant les propriétés générales de la matière et servant de traits d'union entre la physique et la chimie proprement dite.

La chimie moderne de Sir William RAMSAY comprend deux volumes dont le premier est un petit traité de chimie physique, intitulé chimie théorique, et le second un traité de chimie dite systématique, par l'auteur.

Le premier volume prend la chimie à ses débuts, à la théorie du phlogistique, puis à la découverte de l'oxygène. Il expose d'abord les nombres proportionnels ; les lois de DALTON, d'AVOGADRO, de DULONG et PETIT ; les poids atomiques ; les équivalents ; l'isomorphisme. Après ces généralités il passe à l'étude de la tension des gaz et de la pression osmotique et explique les lois de GAY-LUSSAC, BOYLE, PFEFFER et RAOULT. La dissociation, la dissociation électrolytique et l'ionisation font le sujet du chapitre III auquel succèdent la description des procédés de préparation des corps, les notions de la valence des combinaisons, des formules de structure et de la nomenclature. Le chapitre V a trait à la détermination des éléments et de leurs poids moléculaires

Digitized by Google

et à l'allotropie. L'isomérie, la polymérie, l'isomérie optique et cristalline, la stéréoisomérie et la tautomérie viennent compléter ces connaissances générales. L'auteur termine cette première partie par des considérations sur l'énergie.

Alors que le premier volume est, comme on le voit aisément, un traité élémentaire de physico-chimie, le second volume se distingue plus particulièrement des ouvrages écrits jusqu'à ce jour. L'auteur part de la notion de combinaison, pour bien poser dans l'esprit du lecteur en quoi elle diffère du mélange, mais il passe de suite à l'examen de l'atmosphère et à son analyse, puis aux moyens de séparation des éléments de leurs combinaisons, à la décomposition électrolytique et à l'isolement d'un élément d'une combinaison par transformation chimique. Au lieu, maintenant, d'étudier les éléments un à un puis leurs combinaisons, l'auteur examine dans une série de chapitres les différents types de composés.

Les hydrures. — Les combinaisons halogénées ; l'eau de cristallisation et les combinaisons endothermiques ; l'oxydation et la réduction ; la coloration des ions ; les combinaisons halogénées du phosphonium et de l'ammonium. — Les oxydes et les hydroxydes, sulfures, séléniures et tellurures (hydroxydes et acides ; substances insolubles et indicateurs, oxydes basiques, alcools, aldéhydes, éthers). — Les peroxydes et les oxydes neutres ; les oxydes complexes et les oxydations par l'acide azotique. — Les sels basiques ; les carbonates et sulfocarbonates ; les produits carbonés ; les silicates. — Les éléments dont la valence est un nombre impair ; les chlorures acides ; les acides ortho, pyro et méta ; les azotates, les phosphates, les arséniates, les vanadates, les thioacides, les acides moins oxygénés (acides phosphoreux, azoteux, etc.). — Composés oxygénés acides et leurs sels ; sels minéraux et sels des radicaux organiques. — Analogie entre les oxydes et les azotures : azotures, acide azothydrique, amines, amides, cyanures, antimoniures, phosphures, arséniures, ferrocyanures. — Borures, siliciures, alliages.

L'exposé de ces chapitres montre bien que la systématique adoptée par l'auteur sort des chemins frayés jusqu'à ce jour. Il y a évidemment à réfléchir sur cette manière de voir et un parti à en tirer.

Dr A. G.

Handbuch der Sprengarbeit, par Oscar GUTTMANN. Un vol. de 100 p. avec 146 fig. et 4 tableaux. Prix : 7 fr. 50. Brunswick, lib. VIEWEG & SOHN (1906).

Ce manuel traite de l'emploi des mines. Depuis quelques années, pour l'exploitation des carrières et des mines on utilise les explosifs de plus en plus. Le présent petit livre s'occupe tout spécialement des explosifs et de leur utilisation. Il décrit tout d'abord les explosifs. Ceux-ci se divisent en explosifs détonant directement (poudre de mine et ses variétés) et explosifs nécessitant une capsule pour provoquer leur détonation (poudres à la cellulose, nitroglycérine et dynamite, produits nitrés, panclastite, explosifs de sûreté). La manipulation des explosifs exige la connaissance de leurs propriétés par suite des modifications que peuvent apporter dans leur constitution la chaleur, le froid, l'humidité, les chocs.

Une fois les explosifs décrits, l'auteur nous indique comment on les pulvérise et comment on mesure leur pouvoir explosif au moyen des différents appareils proposés et adoptés jusqu'à ce jour. Il reste encore avant de passer à l'emploi direct des explosifs à connaître le moyen de provoquer leur détonation ; un chapitre spécial est consacré à la description des divers modes d'allumage et des exploseurs.

L'obtention des mines étant en réalité le sujet de l'ouvrage, c'est à cette partie que le plus d'étendue a été consacré. Les mines se creusent de différentes manières qui sont exposées : forage à la main ou à la machine. Les machines servant à ce travail appartiennent à de nombreux types que l'on trouvera décrits avec détails. Faisant suite à la préparation du trou de mine viennent la manière d'agencer les mines, l'importance à leur donner et le nombre à employer, puis leur mode de chargement et la détermination de la charge.

L'allumage des mines est loin de s'opérer d'une manière uniforme. On utilise trois procédés principaux : au cordeau, avec le courant électrique et avec des détonateurs. On trouvera ici la mention des principaux appareils.

L'ouvrage est complété par des exemples de mines établies pour faire sauter : des carrières, des pans de mur, des parties en fer, du bois, de la terre et pour produire des explosions sous l'eau.

Comme on peut s'en rendre compte par ce court exposé, ce petit manuel renferme de nombreux documents sur un sujet peu connu, aussi rendra-t-il des services. L'autorité de l'auteur est de plus un sûr garant de la valeur de l'ouvrage.

Dr A. G.

Digitized by Google

Découverte et preuve de la pesanteur de l'air (1630). **Essais** de Jean REY. Edition nouvelle avec commentaire, par M. PETIT, pharmacien. Grand in-8° de 193 p. Paris, libr. A. HERMANN (1907). Prix : 7 francs.

Jean REY, l'auteur des : « Essais sur la recherche de la cause pour laquelle l'Etain et le Plomb augmentent de poids quand on les calcine », peut être considéré, à juste titre, comme un précurseur de LAVOISIER, de BAYEN, etc., et son livre où il démontre la pesanteur de l'air et ruine la théorie du phlogistique, doit être placé à la ligne de démarcation entre l'alchimie et la chimie moderne.

Comme tous les livres à idées originales et neuves qui vont à l'encontre des théories régnantes, il ne put lutter contre l'esprit de routine et, comme son auteur ne le destinait pas à une grande publicité, il tomba dans l'oubli pendant un siècle et demi environ. Il a été édité pour la première fois en 1630 et ce n'est qu'en 1770 que BAYEN découvrit le précieux opuscule à la Bibliothèque royale, et lui donna toute la publicité qu'il méritait dans le « Journal de Physique » de l'abbé Rozier, où il explique que, tout en ignorant les recherches de J. REY, il était parvenu aux mêmes conclusions que lui.

Cette première édition, qui est excessivement rare a une réimpression en 1777, par GOB et en 1896 par GRIMAUX.

L'édition que nous présentons aux lecteurs est un monument élevé à la gloire de J. REY, en lui restituant, dans l'histoire de la chimie, la place qui lui est due à juste titre, parmi les fondateurs de cette science.

Cette édition est précédée d'une notice biographique de J. REY, et suivie des lettres de ce savant médecin au Père MERSENNE et aussi de notes et commentaires de M. PETIT et de M. DEZEIMERIS.

Dr GILLOT.

Le caoutchouc dans l'Afrique occidentale française ; par Yves HENRY, directeur d'Agriculture de l'Afrique occidentale française. Grand in-8° de 239 p. Paris, libr. A. CHALLAMEL (1906).

Au lendemain du cri d'alarme jeté par la Presse coloniale, scientifique et industrielle, il était indispensable d'éclairer l'opinion publique sur la prétendue crise caoutchouquière.

La pénurie, ou mieux l'insuffisance de la production mondiale du caoutchouc, est due, comme on le sait, aux multiples applications de cette matière première et surtout au développement colossal de l'industrie des automobiles et des vélocipèdes et aussi à son emploi comme isolant dans les installations électriques de plus en plus répandues.

La première partie de ce livre (chap. 1 à 5) traite de l'historique de l'exploitation du caoutchouc dans les cinq colonies formant le Gouvernement général et contient la plupart des données intéressant cette question jusqu'en 1904.

Le chapitre 6 s'occupe de la production totale et du commerce de nos types de caoutchouc sur les marchés d'Europe.

La deuxième partie (chap. 7) expose en détail la réglementation générale intervenue au premier janvier 1905, ses nécessités et les bases de son intervention. Car c'est à la suite des mutilations des arbustes par les indigènes, et des fraudes au moyen de latex de mauvaise qualité et des matières étrangères incorporées aux boules de caoutchouc dans un esprit de gain irraisonné que furent prises ces mesures administratives pour enrayer la crise et la dépréciation, sur les places européennes, de nos produits coloniaux.

Enfin, la dernière partie (chap. 8) rend compte des résultats obtenus après une année d'application.

L'ensemble de cette étude représente le groupement des données pratiques que nous possédons sur cette importante question, et qui sont le résultat, tant d'observations et de recherches personnelles de l'auteur que de celles contenues dans les documents administratifs cités. Elle est le fruit de la sollicitude active que l'on ne cesse, dans l'Afrique occidentale française, de lui témoigner et l'exposé des efforts considérables qui sont faits pour vulgariser chez le noir la notion de la prévoyance si nécessaire dans ces pays primitifs à la conservation des capitaux naturels. Dr GILLOT.

L'électricité, ses lois et ses applications mises à la portée de tous ; par E. CONSTET. In-8° de 319 p. et 175 grav. Paris, lib. J. TALLANDIER. (S. M.)

On sait que l'électricité est une forme de l'énergie, mais que sa nature est encore un mystère impénétrable.

Jusqu'ici, avec nos moyens d'investigation, on s'est contenté d'observer des phénomènes, de découvrir les lois qui les régissent et d'utiliser pour nos besoins les transformations de cette énergie en énergies calorifique, lumineuse et mécanique.

Le livre que nous présentons n'a pas la prétention d'être un traité complet théorique et pratique d'électricité. C'est, comme son titre l'indique, plutôt une histoire des découvertes ou inventions réalisées dans le domaine de l'électricité et des applications diverses de cette énergie

Digitized by Google

transformée suivant les besoins de la vie moderne.

Cette puissance universelle est restée longtemps ignorée. L'antiquité et le moyen âge ne l'ont point soupçonnée. La découverte de ses propriétés essentielles est relativement récente et, depuis un siècle à peine, l'humanité sait en tirer parti. Nous ne faisons que commencer à l'utiliser et déjà elle bouleverse notre planète.

L'auteur consacre un long chapitre à l'électricité dans la nature, pour traiter successivement dans les chapitres suivants, de l'électrostatique, des machines électriques, du courant électrique, des rayons X, du magnétisme, des piles, du paratonnerre, de la boussole, de l'électromagnétisme, des dynamos et des courants de haute fréquence.

Au début de la plupart des chapitres, l'auteur a eu soin de consacrer quelques lignes à la question historique et à reconstituer l'évolution progressive de la science et de l'industrie électriques. L'auteur a eu soin d'éliminer les théories abstraites et les formules mathématiques tout en expliquant clairement les phénomènes et les lois qui les régissent, qu'il n'était pas possible de supprimer complètement.

Dans cet ouvrage de vulgarisation, l'illustration tient une large place. L'enseignement par l'image jouit à juste titre d'une faveur de plus en plus marquée ; l'image facilite beaucoup la lecture et l'explication du texte.

En résumé, c'est un livre très intéressant, d'une lecture attrayante et indispensable aux gens du monde qui veulent se tenir au courant des progrès de l'électricité. — X.

Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires ; par le Dr J. LEWKOWITSCH, chimiste conseil et analyste, Ingénieur chimiste. Traduit de la 3e édition anglaise spécialement revue et augmentée par l'auteur, par Emile BONTOUX, Ingénieur-Chimiste de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon. In-8°, tome I : XX-561 p. Paris, libr. H. DUNOD et E. PINAT (1906).

Depuis plusieurs années, l'invasion des corps gras d'origine exotique sur le marché européen, a provoqué dans l'industrie et le commerce des huiles indigènes, une concurrence et une certaine activité qui a eu pour résultat la falsification des corps gras indigènes, tant alimentaires qu'industriels, par des coupages savants et habilement dissimulés avec les graisses et huiles exotiques, suivant les besoins de la consommation et les exigences de l'industrie.

D'autre part, le consommateur et l'industriel qui ne voulaient point être dupes de telles manœuvres frauduleuses, ne tardèrent pas à faire examiner leurs produits de très près.

Pour ces recherches laborieuses et délicates, nous ne possédons guère en France que de petits ouvrages bien incomplets et bien insuffisants. C'est une lacune que M. BONTOUX a eu à cœur de combler en traduisant un des meilleurs ouvrages actuels sur cette importante question.

Le traité du Dr LEWKOWITSCH qui a déjà eu 3 éditions anglaises et une édition allemande était tout indiqué.

Cette traduction, outre le mérite d'une lecture facile et agréable est encore complétée et augmentée, avec la permission de l'auteur, par le traducteur, des méthodes et des appareils en usage dans nos laboratoires industriels.

Ce 1er volume est consacré à la partie analytique, la technologie et l'étude spéciale des corps gras devant faire partie du second volume.

Les trois premiers chapitres servent d'introduction générale à la partie analytique et à la partie technologique. On y trouve exposée l'histoire chimique des corps gras et des cires, les propriétés physiques et chimiques, leur saponification et leur composition.

Viennent ensuite les méthodes d'analyse générale et les méthodes de détermination des différents indices des corps gras.

Pour cet exposé, l'auteur a adopté le classement suivant : préparation des matières grasses pour l'analyse, méthodes physiques d'examen des huiles, graisses et cires, méthodes chimiques d'essai de ces substances, essai qualitatif des corps gras, examen des acides gras dans les mélanges, recherches des résines dans les graisses et les cires.

Enfin, dans le dernier chapitre se trouvent réunis « un certain nombre de procédés et de « suggestions » qui n'ont encore qu'un caractère purement scientifique, mais qui, dit l'auteur, peuvent devenir, dans l'avenir, des méthodes d'analyse d'une certaine utilité. »

Ce livre constitue un recueil de documents précieux indispensable aux chimistes et aux industriels qui veulent rester sur la brèche et ont à cœur de maintenir le bon renom de leur raison sociale.

Dr GILLOT.

Deuxième Supplément au Dictionnaire de Würtz, publié sous la direction de C. CHABRIÉ, chargé de cours à la Faculté des Sciences. Cinquantième fascicule. Prix : 1 fr. 75. Paris, lib. HACHETTE (1907).

Digitized by Google

Ce cinquantième fascicule qui termine le tome V du deuxième supplément contient la fin de la lettre H. Il termine l'article sur l'hydroquinone, puis décrit l'hydrorésorcine, l'hydroxylamine à laquelle M. TIFFENEAU a consacré un article très étendu et des plus documentés.

Dr A. G.

Chemie der Eiweiskœrper, par le Dr Otto CONHEIM, professeur de physiologie à l'université d'Heidelberg. Un vol. in-8° de 313 p. Brunswick, librairie VIEWEG.

Nous sommes loin du temps où nos connaissances étaient si restreintes au sujet des albuminoïdes. Une série de recherches intéressantes au plus haut degré a considérablement déblayé le terrain et l'on peut maintenant, grâce à d'infatigables chercheurs, voir un peu clair dans cette question qui resta si longtemps obscure. Le livre du Dr CONHEIM nous présente les résultats acquis dans cette partie si spéciale de la chimie.

Il commence par nous donner les réactions des albuminoïdes ; réactions provoquant simplement une coloration et réactions déterminant une précipitation. Ensuite viennent les produits de décomposition, puis l'examen de la constitution des albuminoïdes. Les albumoses et les peptones forment un chapitre spécial auquel font suite les sels des albumines, l'albumine et les propriétés physiques des albuminoïdes. Ce premier groupe de questions traitées forme les généralités.

Dans la deuxième partie on étudie tout spécialement l'albumine, puis la globuline, la phytoglobuline et la phytovelline, la fibrine, la myosine, la nucléoalbumine, l'histone, les protamines. Un deuxième chapitre également important retrace l'histone, les protamines. Un troisième l'acide nucléoprotéique, l'hémoglobine sous ses différentes formes (oxyhémoglobine, méthémoglobine, etc.) et ses dérivés (hématine, hémine, hématoporphyrine, les glucoprotéides mucine, mucoïdes, phosphoglucoprotéides). Un dernier chapitre, qui termine l'ouvrage, est consacré aux albuminoïdes tels que : le collagène, la colle, la cératine, l'élastine, la fibroïne, la spongine, l'amyloïde, les albuminoïdes et la mélanine.

Ce livre d'un intérêt évidemment très spécial a été tenu au courant antant que possible des progrès les plus récents, il est à espérer que la réédition que nous signalons aujourd'hui retrouvera le succès de la première.

Dr A. G.

Die künstliche Seide, par le Dr Karl SUVERN. Deuxième édition. Un vol. in-8° de 230 p. avec 61 fig. et des échantillons. Prix : relié, 12 fr. 50. Berlin, lib. SPRINGER (1906).

La soie artificielle a une littérature très éparse et il y a bien peu d'ouvrages d'ensemble traitant cette question avec autorité, aussi le présent ouvrage sera-t-il bien accueilli de ceux qui veulent connaître l'état de la fabrication de la soie artificielle et les différents procédés proposés pour l'obtenir.

L'auteur envisage la soie artificielle à trois points de vue : sa fabrication, ses propriétés, ses emplois.

La première partie, de beaucoup la plus importante, décrit les très nombreux procédés proposés jusqu'à ce jour, procédés pouvant se résumer à trois types principaux ; la soie artificielle à la nitrocellulose ; la soie à base de textiles végétaux non nitrés (comprenant la soie à base de cellulose sulfitée, la soie préparée par la cellulose dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, la soie préparée avec une solution de cellulose dans le chlorure de zinc, la soie viscose, la soie de cellulose dissoute dans les alcalis et la soie d'acétate de cellulose) ; la soie tirée de matériaux animaux ou végétaux. Ces vues sur les procédés sont complétées par un chapitre décrivant les appareils servant à la confection de la soie artificielle et un chapitre concernant le crin artificiel et ses divers modes de préparation. Cette première partie est la plus développée et l'auteur a cherché à tenir le lecteur aussi exactement que possible au courant de tout ce qui avait été fait et tenté.

La deuxième partie comprend l'étude des propriétés de la soie artificielle : aspect, poids spécifique, hydratation, solidité, dimensions, action de la lumière polarisée, combustibilité, action des réactifs, examen microscopique, teinture de la soie artificielle.

L'emploi de la soie artificielle constitue la dernière partie que complète la liste des brevets.

Dr A. G.

Gentele's Lehrbuch der Farbenfabrikation, par le Dr A. BUNTROCK. Un vol. de 157 p. avec 102 fig. Prix : 6 fr. 25. Brunswick, lib. VIEWEG & SOHN (1906).

Le « Lehrbuch der Farbenfabrikation », de GENTELE, est un ouvrage dont la réputation est faite. Epuisé, il a fallu le rééditer. Le Dr A. BUNTROCK s'est chargé de ce travail. Le premier volume que nous présentons à nos lecteurs est consacré aux couleurs extraites des terres.

La fabrication des couleurs de ce genre comprend un certain nombre de manipulations générales que l'auteur expose

Digitized by Google

dès le début : lavage et décantation ; dessiccation; broyage et broyeurs ; mélangeage et préparation des couleurs ; modifications chimiques que subissent les couleurs.

L'auteur décrit les couleurs par teintes, c'est-à-dire qu'il a divisé son exposé des procédés de fabrication en autant de chapitres qu'il y a de teintes : les blancs, les gris, les jaunes, les rouges, les bleus, les verts, les noirs. Pour chacune d'elles il indique les différents genres de fabrication des colorants à partir des différentes matières premières.

Un second volume consacré aux couleurs minérales et un second traitant des laques complèteront l'ouvrage.

Dr A. G.

Die Fabrikation des Russes und der Schwærze, par le Dr Hippolyte KŒHLER. Un vol. de 215 p. avec 96 fig. 2e édition. Brunswick, lib. VIEWEG & SOHN (1906).

Ce volume fait partie du BOLLEY-ENGLER'S « Handbuch der chemischen Technologie » dont il forme la cinquantième livraison. Comme d'autres articles très importants de la même encyclopédie, il est publié à part.

Les noirs à base de carbone sont très variés comme nature et leurs applications dans la fabrication des couleurs et dans la décoloration les rend très intéressants. On trouve dans ce volume une histoire très documentée de ce genre de produits. L'auteur étudie d'abord la suie et les circonstances de sa production ainsi que les diverses variétés de suie et leur fabrication. Les noirs de fumée sont également décrits avec de grands détails ainsi que les noirs décolorants. Ce genre d'industrie a un développement assez important dont on n'a pas en général une idée exacte. Aussi, l'auteur a-t-il fait une exposé très instructif de l'état de cette industrie. Pour compléter l'ouvrage un dernier chapitre décrit les modes d'essai et d'analyse des noirs.

Dr A. G.

Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, par Julius THOMSEN, professeur à Copenhague. Traduction allemande de l'ouvrage original publié en langue danoise par J. TRAUBE, professeur à la technische Hochschule de Charlottenbourg. Un vol. in-8° de 382 p. Stuttgart, lib. Ferdinand ENCKE (1906).

L'œuvre complet de THOMSEN est mal connu en France. Ayant publié presque tous ses travaux en une langue autre que le français, ses méthodes et ses résultats ont été peu divulgués parmi les chimistes français, surtout ce qui concerne le processus expérimental. Tout ce qui a trait aux recherches thermochimiques a paru dans un grand ouvrage en quatre volumes, intitulé « Thermochemische Untersuchungen » et qui fut publié de 1882 à 1886. Cet ouvrage immense a été lu par peu de chimistes ; il contient le détail de la vie scientifique de THOMSEN. Pour rendre plus accessibles ses recherches thermochimiques, le chimiste danois a fait paraître, en 1905, un abrégé condensant les résultats acquis par l'auteur. Rédigé originairement en danois sous la désignation de : « Systematik Gennenfœrte Termokemiske Undersœgelsers », le livre a été traduit en allemand.

Les travaux expérimentaux de THOMSEN ont duré de 1851 à 1885 ; ils ont eu pour but d'entreprendre une série de recherches systématiques pour établir les processus calorifiques accompagnant les principales réactions et donner une compréhension meilleure de la vrai nature des transformations chimiques. Rappelons comment l'auteur a divisé cette nouvelle publication.

I. Formation et propriétés des solutions aqueuses (absorption des gaz et dissolution des corps solides par l'eau ; chaleurs de dissolution des sels partiellement déshydratés et chaleurs d'hydration correspondantes ; influence de la quantité d'eau sur les chaleurs de dissolution et chaleur de dilution des solutions aqueuses ; phénomènes accompagnant la neutralisation des acides et des bases et les transformations simples ou doubles ; transformations partielles ; influence de la température sur l'effet thermique dans les processus chimiques).

II. Phénomènes thermiques accompagnant la combinaison des éléments métalloïdiques.

III. Combinaisons des métaux avec les métalloïdes (oxydes, hydrates, combinaisons halogénées, sels, sulfures, etc. ; réactions chimiques au point de vue dynamique).

IV. Composés organiques (recherches expérimentales concernant les phénomènes thermiques accompagnant les combinaisons volatiles ; considérations sur leur constitution ; formation et décomposition de ces corps envisagées au point de vue dynamique).

Cet exposé des matières traitées et du plan général de l'ouvrage montrent l'importance de l'œuvre de THOMSEN. Espérons que les chimistes seront désireux de l'étudier de près et de se rendre compte de la contribution apportée par le chimiste danois à la thermochimie.

Dr A. G.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

Progrès réalisés dans le développement photographique

PAR GEORGE F. JAUBERT,
Docteur ès sciences

Depuis le commencement du XXe siècle il ne s'est pour ainsi dire pas produit de découverte sensationnelle dans le domaine de la photographie, mais des perfectionnements ont été réalisés d'une manière continue. Chaque année apporte sa quote-part de résultats nouveaux, intéressants au point de vue pratique.

Nous allons jeter un coup d'œil sur les progrès de la technique photographique réalisés depuis 1901, en n'envisageant, naturellement, que ce qui peut avoir un rapport direct ou indirect avec la chimie, c'est-à-dire : les révélateurs, le développement et les manipulations qui s'y rattachent.

I. — DÉVELOPPEMENT.

Le développement, comme nos lecteurs le savent, a pour but de faire apparaître l'image latente. Actuellement, les bains sont préparés avec des composés organiques, en présence de sulfite de sodium et d'un alcali ou d'un corps à réaction alcaline. Dans certains cas, cependant, on donne à la liqueur une réaction acide. Cette influence de l'acidité ou de l'alcalinité du bain révélateur a fourni matière à de nombreuses discussions ; ayant été particulièrement étudiée à propos du diamidophénol, nous examinerons spécialement les travaux faits à ce propos.

En 1905, M. BALAGNY [1] proposa d'employer le diamidophénol un peu différemment qu'on ne le faisait jusque-là. Au lieu de développer avec une solution de diamidophénol dans le sulfite de sodium, il ajoutait à la solution sulfitique de diamidophénol du sulfite acide de sodium. Voici comment il préparait son révélateur :

Eau	175 gr.
Diamidophénol	1 —
Sulfite de sodium anhydre	2 —
Bromure de potassium à 10 %	5 cc.
Bisulfite de sodium du commerce	5 cc.

Cette formule qui convient aux poses un peu courtes ne serait pas tout à fait à sa place dans le développement des instantanés. Il faut, dans ce cas, réduire des 4/5 la dose de bromure. Inversement pour des clichés posés on aurait un révélateur beaucoup trop énergique ; dans lequel il faudrait accroître la quantité de bromure.

Récemment [2] M. BALAGNY a modifié son mode opératoire pour les clichés posés. Il prépare deux solutions :

	A	B
Eau	125 gr.	175 gr.
Sulfite de sodium anhydre	20 gr.	—
Bisulfite de sodium liquide	75 cc.	—
Diamidophénol	—	0,5 à 1
Solution A	—	8 cc.
Bromure d'ammonium à 10 %	—	10 cc.

La solution A est appelée par l'auteur liqueur bisulfitée, la liqueur B constitue le bain révélateur.

Pour développer, on commence d'abord par verser le mélange sur le cliché. Au bout de 4 à 5 minutes, l'épreuve doit être venue, sinon on ajoute de la liqueur bisulfitée par doses de 2 cc. à la fois sans dépasser 15 cc. en tout. Dans le cas de poses longues avec contrastes, il y a intérêt à diminuer la dose de diamidophénol.

1. *Bl. Soc. Phot.*, **1905**.
2. *Bl. Soc. Phot.*, **1906**, 393 et **1907**, 124.

Digitized by Google

Ce développement acide est particulièrement avantageux dans le cas de plaques lentes pour positifs sur verre, on évite ainsi les taches sur les blancs et les marges. Une bonne formule est la suivante :

Eau	175 gr.
Diamidophénol	0.5
Liqueur bisulfitée A	8-10 cc.
Solution de bromure d'ammonium à 10 % .	10 cc.
Bisulfite de sodium du commerce.	5 —

Ce développement commence en donnant des tons rouges ou marrons, en le poussant la tonalité vire à la sépia. Il est important pour la tonalité cherchée de ne pas commencer avec un révélateur la donnant dès le début, car la couleur vire et fonce à mesure que le développement s'avance.

MM. Lumière et Seyewetz ont étudié l'influence de l'acidité et de l'alcalinité dans ce genre de révélateur [1]. Le sulfite de sodium joue un double rôle dans ce révélateur, puisqu'il agit comme alcali faible tout en retardant l'absorption de l'oxygène par la solution. Les recherches de ces chimistes ont montré qu'aucune substance ayant une alcalinité égale ou supérieure à celle du sulfite de soude ne peut lui être substituée avec avantage. Ces résultats confirmés par M. Reeb [2] ont été contestés par M. Lœbel [3]. Ce dernier a dit que l'addition d'alcali, sous forme de soude caustique, en quantité suffisante pour former du diamidophénate de sodium augmentait notablement l'énergie révélatrice. Ceci amène à ajouter 3 molécules de soude pour une de chlorhydrate de diamidophénol. D'après M. Valenta il suffit d'ajouter une seule molécule de soude.

Les travaux de MM. Lumière et Seyewetz montrent que des solutions de 5 grammes de chlorhydrate de diamidophénol peuvent supporter des doses croissantes de sulfite de sodium allant jusqu'à 30 grammes par litre. Dans ce cas, le bain va en croissant d'activité, tout en ayant une réaction acide. A 30 grammes par litre, le maximum d'activité est atteint et à des doses plus massives de sulfite de sodium on a des résultats identiques à ceux que donne la dose limite. Un excès par trop considérable ne pourrait qu'être mauvais.

Le sulfite apporte de l'alcali qui sature les groupes HCl du chlorhydrate de diamidophénol avec mise en liberté d'acide sulfureux. Si l'on transforme exactement en bisulfite de sodium le sulfite par un acide libre, on accroît notablement le pouvoir réducteur. L'augmentation de pouvoir réducteur est encore plus marquée si l'on sature l'acide sulfureux par des alcalis caustiques ou carbonatés pour former du sulfite neutre. En remplaçant la plus grande partie du sulfite du révélateur normal par des corps à réaction alcaline, on a des révélateurs à réaction acide de même pouvoir réducteur.

Il n'a pas été constaté de relation entre l'acidité et le pouvoir réducteur ; l'altérabilité est d'autant plus grande que l'acidité est plus faible en revanche.

Le rôle des alcalis dans les révélateurs a été expliqué de diverses manières sans que l'on puisse trouver une solution satisfaisante absolument de la question. MM. Lumière et Seyewetz sont arrivés à la suite d'une série de recherches aux conclusions suivantes. A l'explication généralement admise que le rôle des alcalis ou de leurs succédanés est de saturer l'acide bromhydrique prenant naissance dans l'opération du développement ou à celle proposée par M. Reeb que les alcalis forment avec les substances révélatrices des combinaisons salines qui sont décomposées ensuite par l'acide bromhydrique, les expériences précitées viennent opposer de graves objections, car les quantités d'alcali qu'il faut mettre en jeu dans les révélateurs présentent des variations inadmissibles avec les hypothèses précédentes.

Ainsi, les quantités d'alcali caustique et d'alcali carbonaté, produisant l'effet développateur maximum pour un poids de réducteur déterminé, sont très différentes pour de mêmes proportions de réducteurs ayant des poids moléculaires égaux ou

1. *Bl. Soc. Phot.*, **1906**, 76.
2. *Bl. Soc. Phot.*, **1904**, 324.
3. *Bl. Soc. Phot.*, **1904**, 389.
4. *Bl. Soc. Phot.*, **1906**, 32.

Digitized by Google

très voisins. Les quantités d'alcalis diffèrent du reste de celles qui peuvent saturer exactement l'acide bromhydrique formé avec l'hydrogène de ces réducteurs.

En employant des quantités d'alcalis suffisantes pour neutraliser l'acide bromhydrique dans le développement, on a bien un développement, mais si la quantité de révélateur mis en action, tel que l'hydroquinone, correspond juste à la quantité d'hydrogène exigé par le bromure réduit pour former de l'acide bromhydrique, cette dose est insuffisante.

Il y a là des phénomènes complexes.

D'autre part on peut obtenir le même effet réducteur avec des poids équimoléculaires de diverses substances révélatrices additionnées de quantités variables d'un même alcali, caustique ou carbonaté.

II. — Substances révélatrices.

Le nombre des composés pouvant servir au développement de l'image latente s'est accru depuis que l'on connaît, par les travaux de MM. Lumière les conditions de structure chimique que doit posséder un corps donné pour être apte à servir de révélateur. Rappelons que ces composés sont tous des polyphénols ou des dérivés polyamidés ou amidophénolés.

Mais il faut remarquer que, parmi ces substances révélatrices, alors que certaines exigent à côté du sulfite de sodium, la présence d'un alcali (par exemple : l'hydroquinone, le pyrogallol, etc.), d'autres révèlent l'image latente à côté de sulfite de sodium seul (tel le diamidophénol).

Cette propriété que possèdent certaines substances réductrices, de permettre le développement de l'image latente en l'absence d'alcali n'a été observée que dans un petit nombre de cas et la relation existant entre cette propriété et la constitution de ces substances n'a été mise en évidence que depuis peu de temps [1].

Lorsque la fonction développatrice ne renferme que des oxhydriles, le réducteur ne paraît pouvoir fonctionner qu'en présence des alcalis. Il n'en est pas de même des corps dont la fonction développatrice renferme un seul ou deux groupes amidés. Il faut donc, pour qu'une substance puisse développer l'image latente en présence de sulfite alcalin, sans addition d'alcali, qu'elle renferme une seule fonction développatrice dont un des groupes soit un amidogène. Celui-ci peut être substitué ou non pourvu que la substitution ne détruise pas le caractère basique de l'amidogène.

Si la substance ne renferme qu'une fois la fonction développatrice ou bien si elle renferme deux fois cette fonction, mais sans groupe amidogène, la propriété de révéler sans alcali est trop faible pour être utilisée pratiquement.

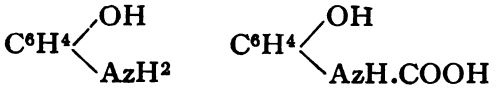
Le pouvoir réducteur se trouve considérablement renforcé dans le cas où il y a deux fois la fonction développatrice si celle-ci renferme deux groupes amidogènes. Le révélateur peut être alors utilisé pratiquement sans alcali. Ce pouvoir réducteur se trouve également augmenté, quoique plus faiblement que dans le cas précédent, si la où les fonctions basiques du révélateur sont salifiées par les oxhydriles d'un composé phénolique possédant lui-même des propriétés développatrices. Le révélateur est alors utilisable également dans la pratique, sans alcali. La salification des fonctions basiques d'un révélateur par les oxhydriles d'un composé phénolique ne possédant pas de propriétés développatrices, ou bien la salification des oxhydriles d'un révélateur à fonction phénolique par une amine aromatique ne renfermant pas de fonction révélatrice, ne fournissent en aucun cas des composés pouvant développer pratiquement sans addition d'alcali.

Ainsi les : *paramidophénol, orthoamidophénol, paraphénylène diamine, orthophénylène diamine, orthotoluylène diamine* peuvent développer l'image latente en solution dans le sulfite de sodium. Dans le cas où des groupes amidogènes sont substitués par des résidus alkylés, la propriété paraît subsister. Les composés suivants : *méthylparamidophénol, diméthylparaphénylène diamine,* sont capables de développer sans addition d'alcali.

1. Lumière et Seyewetz. *Bl. Soc. Phot*, **1904**, 134.

Digitized by Google

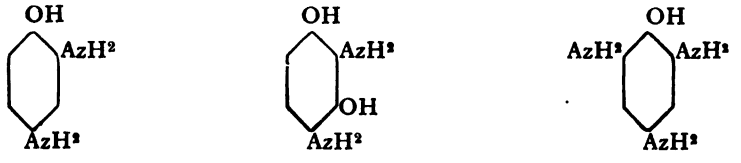
La substitution dans le groupe amidogène par un résidu acide atténue la propriété révélatrice. Les deux réducteurs suivants :



n'ont pas en effet la même énergie développatrice ; elle est atténuée dans le second.

Nous avons dit que les corps ne renfermant que des oxhydriles et présentant plusieurs fois la fonction développatrice ne donnaient pas de résultats satisfaisants. Le *pyrogallol, l'oxyhydroquinone* sont dans ce cas.

Avec des corps possédant plusieurs fois la fonction révélatrice et plusieurs amidogènes, cette énergie réductrice est très développée en présence de sulfite seul. Tels sont :



diamidophénol — diamidorésorcine — triamidophénol de la réduction de l'acide picrique

Ces corps sont utilisés à l'état de chlorhydrate mais, mis en présence de sulfite de sodium, ils réagissent ; la base est mise en liberté et il se forme du chlorure et du bisulfite de sodium.

L'augmentation du nombre des amidogènes dans un même noyau semble bien augmenter la faculté de développer sans alcali mais, d'autre part, l'oxydation d'un corps de ce genre (triamidophénol) est accompagnée de la production d'un composé qui paralyse le développement.

Ces études ont amené les auteurs à combiner des révélateurs à fonction acide et à fonction basique, comme le méthylparamidophénol et la métoquinone. Les révélateurs ainsi obtenus peuvent révéler sans alcalis.

Ces vues théoriques exposées, nous allons maintenant passer en revue quelques révélateurs nouveaux.

Pyral. — Ce nom désigne du pyrogallol que, par recristallisation, on a amené sous forme de cristaux plus denses que les cristaux provenant de la sublimation, vendus ordinairement. Sous cette forme, le produit est plus compact ; il est donc plus maniable, mais ses propriétés sont les mêmes, naturellement, au point de vue de la fonction développatrice.

Métoquinone. — La métoquinone a été proposée par MM. Lumière et Seyewetz. Ce corps résulte de l'association du métol ou sulfate de méthylparamidophénol à l'hydroquinone.

La métoquinone se prépare en mélangeant deux solutions aqueuses saturées de métol et d'hydroquinone. On fait agir deux molécules de métol sur une d'hydroquinone, puis on sature par du sulfite de sodium anhydre. Il se forme, au bout de peu de temps, un précipité abondant se présentant sous forme de paillettes blanches fondant vers 135°, sans décomposition. La métoquinone est un peu soluble dans l'eau froide qui en dissout 1 % à 15°. L'alcool froid en dissout 20 % à 15. L'acétone est un dissolvant beaucoup plus actif ; elle en dissout à la même température 35 %.

La métoquinone n'a qu'une stabilité relative ; chauffée en présence de solutions acides étendues, elle se dédouble en hydroquinone et sel de méthylparamidophénol. La métoquinone développe sans adjonction d'alcali ; il suffit de lui ajouter du sulfite de sodium pour en faire un révélateur énergique. Néanmoins, l'addition d'alcali ne provoque pas de voile, ce qui est digne de remarque.

Les auteurs ont essayé diverses combinaisons de formules ; nous allons reproduire les plus avantageuses :

Digitized by Google

	I	II	III
Eau	1000	1000	1000
Métoquinone	9	9	9
Sulfite de sodium anhydre	60	60	—
Carbonate de sodium	—	10	—
Formosulfite	—	—	60

	IV	V
Eau	1000 gr.	1000
Métoquinone	—	9
Solution saturée de métoquinone dans l'acétone	30 cc.	—
Sulfite de soude anhydre	60 gr.	6
Acétone	—	3

Toutes ces formules conviennent très bien au développement des clichés. La formule I est très satisfaisante; avec la formule II, on a des clichés plus vigoureux mais un peu moins transparents. Les compositions III, IV et V sont également très vigoureuses.

En ajoutant des alcalis, comme la lithine, on a des bains de développement extraordinairement actifs. Il suffit d'une addition de 0 gr. 5 par 100 centimètres cubes.

La métoquinone étant sensible à l'action du bromure de potassium, on peut très bien se servir de ce produit pour développer les clichés surexposés.

La métoquinone permet aussi de composer des bains lents. Voici deux manières de composer ces bains d'après M. FORESTIER [1].

	A	B
Eau	6000	6000
Métoquinone	6	9
Sulfite de sodium	60	—
Carbonate de sodium	10	—
Formosulfite	—	60
Bromure de potassium	2	2

Le développement des papiers s'effectue également bien à l'aide de la métoquinone. Avec les formules suivantes, on a d'excellents résultats.

	VI	VII
Eau	1000 gr.	1000 gr.
Métoquinone	9	9
Sulfite de sodium anhydre	60	—
Carbonate de sodium anhydre	10	—
Formosulfite	—	60
Solution de bromure de potassium à 10 %	10 cc.	—

Les bains à la métoquinone se conservent bien à la condition que les flacons soient bien bouchés; les solutions acétoniques sont les plus sensibles à l'action de l'oxygène de l'air.

Édinol. — L'édinol est un chlorhydrate de m-amido-o-oxybenzylalcool que les Farbwerke vormals Friedrich BAYER d'Elberfeld ont lancé sur le marché vers 1903. C'est un excellent révélateur donnant de bons résultats avec les clichés et réussissant tout particulièrement dans le développement des papiers lents au gélatino-bromure préparés par la même Société.

Les deux formules que nous donnons sont fort bonnes; quoique très énergiques, ces deux bains ne produisent pas de duretés.

	I	II	III
Eau	100	1000	90
Sulfite de sodium	20	25	8
Edinol	10	4	1
Carbonate de sodium	50	—	—
Lithine	—	2	—
Potasse	—	—	8

1. *La Photographie*, juin et juillet 1906.

Digitized by Google

Les bains I et III sont des bains concentrés que l'on étend pour l'usage de 5 à 10 fois leur volume d'eau. Une autre manière d'employer l'édinol consiste à l'additionner d'alcali, en solution dans le sulfite de sodium, de manière à remplacer l'hydrogène d'un oxhydryle par du sodium ou du potassium. On a ainsi un corps très actif comme révélateur.

L'édinol supporte très bien le bromure de potassium comme retardateur. Le bicarbonate de sodium agit dans le même sens. Les papiers se développent très bien avec la formule III contenant seulement 4 parties d'édinol.

L'habitude venant, avec les amateurs peu familiarisés avec la chimie, de livrer des produits prêts à l'usage sans autre travail que d'ouvrir le flacon, on trouve maintenant de l'édinol en solution concentrée qu'il n'y a qu'à étendre de 10 à 30 fois son volume d'eau pour l'emploi. Ce révélateur concentré spécial se prête très bien au développement des papiers. Voici comment on peut l'employer :

	I	II	III	IV
Révélateur concentré	10 cc.	10 cc.	10 cc.	2 cc.
Eau	90	80	90	100
Solution de carbonate de potasse à 10 %	—	10	—	—
Sulfite d'acétone Bayer	—	—	1,5 gr.	1 gr.

Le bain I donne des tons noirs et bleu noir avec une pose normale. Avec une pose triple et le bain II on a du brun.

Le bain IV avec une pose plus longue donne du rouge.

Pyrophane. — Les Farbenfabriken vormals Friedrich BAYER d'Elberfeld désignent sous ce nom un produit de condensation du pyrogallol avec la diméthylamine.

Le pyrophane se présente sous forme de petits cristaux jaunâtres facilement solubles dans l'eau. Dissous dans l'eau, le pyrophane a une réaction alcaline ; il développe sans alcali, par simple présence du sulfite de sodium.

Le pyrophane ne semble pas, malgré ses qualités, avoir pris une place bien marquée dans la pratique photographique.

Urée. — Les travaux du Dr REISS ont montré que l'urée développe l'image latente en présence d'alcali. C'est un révélateur faible, non utilisable. Seulement, en remplaçant l'eau des révélateurs par de l'urine, il est évident que l'on ne peut qu'accroître leur puissance réductrice. Malgré les résultats concluants obtenus par l'auteur, il est douteux que ce mode de préparation des bains de développement prenne une grande extension.

Imogène sulfité. — Ce produit n'est pas à proprement parler une substance développatrice, c'est une combinaison d'un révélateur et de sulfite de sodium en rapport convenable que livre sous forme de poudre l'Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation de Berlin. On dissout le produit dans 12 fois son poids d'eau et l'on ajoute une solution de carbonate de sodium saturée.

On compose ainsi le bain révélateur :

Solution d'imogène sulfité	2
Solution saturée de carbonate de sodium	1

Ce révélateur normal peut être dilué en cas de plaques dures ; s'il y a surexposition on ajoute du bromure (jusqu'à 5 cc. par 60 cc. de révélateur). Les négatifs chargés s'obtiennent avec parties égales des deux solutions.

Acétol. — L'acétol de M. REEB est un développateur acide préparé pour le développement lent ; la composition n'en a pas été donnée. En ajoutant du carbonate de soude à la solution d'acétol on augmente son énergie.

Salcéol. — Proposé par le même auteur, le salcéol est un révélateur tout combiné qu'il n'y a qu'à dissoudre et dont la constitution n'a pas été décrite.

Rodinal. — Préparé par l'Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation de Berlin, le rodinal est une solution d'un sel alcalin de paramidophénol et de sulfite de sodium, qui se conserve bien et fournit un révélateur assez stable. Pour l'usage, on dilue la solution de 20 volumes d'eau pour les poses normales. On peut doubler ou dédoubler la concentration suivant que les clichés sont surexposés ou sousexposés.

Digitized by Google

Unal. — Ce produit est un révélateur composé qui ne diffère du rodinal, dont il contient les éléments, que par son état solide.

Specta. — C'est encore le nom d'un révélateur combiné, désignant un produit commercial.

Triamidobenzol et *triamidotoluol.* — MM. E. Kœnig et O. Staehlin[1] ont trouvé que le triamidophénol et le triamidotoluol pouvaient développer l'image latente en présence du sulfite de sodium seul. C'est le triamidotoluol qui possède la plus grande énergie développatrice. Ces deux révélateurs, quoique développant sans l'aide d'alcalis, supportent néanmoins l'addition d'alcalis sans voiler. En présence d'alcalis ils développent alors énergiquement et sans voiler.

Combinaisons organiques sulfitées. — La plupart des révélateurs basiques organiques employés jusqu'ici sont à l'état, non de bases, mais de sels le plus souvent, tels que les chlorhydrate ou sulfate. En effet, leur altérabilité est telle qu'il y a avantage à les utiliser sous une forme peu sensible à l'action de l'oxygène de l'air. MM. Lumière et Seyewetz ont cherché à éviter l'emploi des sels, tels que les sulfates et chlorures, qui ont l'inconvénient de fournir des sulfates et chlorures alcalins qui diminuent l'activité révélatrice. Il n'en est plus de même avec les combinaisons sulfitées des bases développatrices que l'on obtient en faisant agir l'acide sulfureux sur le paramidophénol, le méthylparamidophénol et la paraphénylène diamine.

Les composés d'addition qui se forment n'ont pas la même formule dans ces trois cas:

$$10\left(C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ OH \end{cases}\right) + H^2SO^3$$

$$6\left(C^6H^4 \begin{cases} OH \\ AzH.CH^3 \end{cases}\right) + H^2SO^3$$

$$9\left(C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}\right) + H^2SO^3$$

De ces trois corps un seul a servi de base à un nouveau révélateur, dit au sulfite de métol, et qui donne de bons résultats dans un révélateur lent combiné par la Société Lumière. Il suffit de le dissoudre pour obtenir un bain qui peut fonctionner jusqu'à épuisement.

Les clichés sont très fouillés et très doux.

III. — Adjuvants du développement.

Borax. — D'après M. Waterhouse, le borax peut remplacer les alcalis dans les révélateurs à l'hydroquinone et à l'iconogène. On a ainsi des bains faciles à conserver et donnant de beaux noirs sans bromure.

Les deux formules suivantes ont été employées par l'auteur:

Hydroquinone.	10	—
Iconogène	—	10
Sulfite de sodium.	100	10
Borax.	30	25
Eau	1000	1000

Iode. — Ajouté à l'hydroquinone, l'iode permet d'avoir des négatifs intenses. On fait un premier bain:

A	Hydroquinone	10
	Sulfite de sodium anhydre.	40
	Bromure de potassium	1
	Solution saturée de carbonate de sodium. . .	100

puis un second :

1. *Photographische Correspondenz*, **1907**, **44**, 562.

Digitized by Google

B	Iode	0,5
	Iodure de potassium	5
	Eau	10

On prépare le bain de développement avec 100 de A additionné de 3 gouttes de B, puis l'on ajoute suffisamment d'eau pour faire 250 centimètres cubes.

Lithium-carbamide. — On a proposé ce composé comme succédané des alcalis. Il a une action comparable à celle de la soude sans avoir les inconvénients de cet alcali. Avec l'édinol il a fourni de bons résultats.

Amidoacétate de sodium. — Ce sel peut être également substitué aux alcalis dans les révélateurs organiques.

Sous le nom de *Pinakol,* les Farbwerke de Hœchst ont combiné un révélateur constitué avec du pyrogallol et de l'amidoacétate de sodium. Ce composé a été vendu en solution à 20 % sous le nom de Pinakolsalz.

IV. — Le développement en plein jour.

La nécessité d'opérer certaines manipulations, comme le développement, en un endroit obscur est une gêne pour beaucoup de personnes. On ne dispose pas toujours dans sa demeure d'un endroit obscur facile à transformer en laboratoire. Quelquefois le local obscur que l'on peut faire servir à cet usage est petit et un séjour prolongé y devient pénible, d'autres fois il est absolument impossible d'avoir un tel endroit et l'on est réduit à n'opérer le développement que la nuit.

Certains constructeurs ont proposé, pour remédier à ces inconvénients, des laboratoires portatifs plus ou moins ingénieux mais qui, jusqu'ici, se sont peu répandus.

Bains inactiniques.

Chrysosulfites. — Une solution approchée de la question a été fournie par MM. Lumière et Seyewetz. Au lieu de préparer le bain révélateur avec du sulfite de sodium ordinaire, on se sert d'un produit spécial, dit *chrysosulfite,* composé de sulfite de sodium et d'un colorant. Le rôle de cette dernière matière est de transformer en liquide inactinique la solution révélatrice; dans ces conditions, les préparations les plus sensibles que l'on y plonge peuvent être exposées en pleine lumière sans dommage. Le mode opératoire est donc ainsi notablement simplifié, puisqu'il suffit simplement de pouvoir introduire l'épreuve à développer, dans l'obscurité ou à la lumière rouge, dans le bain. Ceci fait, le laboratoire obscur n'est plus nécessaire et la lumière peut entrer sans que l'on ait à redouter le voile puisque le liquide qui la recouvre est inactinique.

Ce chrysosulfite se livre sous deux formes : le chrysosulfite n° 1, le plus coloré, n'est employable seulement qu'avec les révélateurs suivants: *métoquinone, hydroquinone-métol, hydroquinone, pyrogallol, métol, édinol, iconogène, adurol, ortol, pyrocatéchine.*

Le chrysosulfite n° 2 convient plus spécialement aux développateurs comme le *diamidophénol,* le *paramidophénol,* l'*hydramine* et la *glycine.*

Voici comment l'on compose alors le révélateur avec ces différentes substances.

Digitized by Google

Métoquinone	9 gr.	»	»	»	»	»	»	»
Hydroquinone	»	10 gr.	»	»	»	»	»	»
Edinol	»	»	10 gr.	»	»	»	»	»
Iconogène	»	»	»	10 gr.	»	»	»	»
Pyrocatéchine	»	»	»	»	15 gr.	»	»	»
Diamidophénol	»	»	»	»	»	5 gr.	»	»
Hydramine	»	»	»	»	»	»	5 gr.	»
Paramidophénol	»	»	»	»	»	»	»	»
Chrysosulfite n° 1	60 gr.	40 gr.	60 gr.	30 gr.	40 gr.	»	»	10 gr.
Chrysosulfite n° 2	»	»	»	»	»	30 gr.	16 gr.	75 gr.
Acétone	30 cc.	»	»	»	»	»	»	»
Carbonate de soude anhydre	»	56 gr.	»	40 gr.	40 gr.	»	»	»
Phosphate de soude tribasique	»	»	60 gr.	»	»	»	»	»
Lithine caustique	»	»	»	»	»	»	3 gr.	5 gr
Carbonate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»
Eau	1.000 cc.	1.000 cc.	1.000 cc.	1.000 cc.	1.000 cc.	1.000 cc.	1.000 cc.	1.000 cc.

Quelques-uns de ces révélateurs s'emploient préférablement en deux solutions que l'on mélange au moment de s'en servir :

Solution A

Hydroquinone	4 gr. 5 gr.	10 gr.	»	»	»	»
Métol	2 gr. 5 gr.	»	5 gr.	»	»	»
Pyrogallol	»	»	»	20 gr.	»	»
Adurol	»	»	»	»	8 gr.	»
Glycine	»	»	»	»	»	15 gr.
Chrysosulfite 1	60 gr.	60 gr	40 gr.	100 gr.	50 gr.	»
Chrysosulfite 2	»	»	»	»	»	60 gr.
Eau	500 gr.	500 gr.	500 gr.	500 gr.	500 gr.	500 cc.

Solution B

Carbonate de soude anhydre	35 gr.	70 gr.	15 gr.	»	35 gr.	»
Carbonate de potasse	»	»	»	»	»	40 gr.
Eau	500 gr.	500 gr.	500 gr.	»	500 gr.	500 gr.

Digitized by Google

Emploi	Volumes égaux de A et B	Volumes égaux de A et B	Volumes égaux de A et B	A. 50 cc. Eau 150 cc. Acétone 10 cc.	Volumes égaux de A et B	Volumes égaux de A et B

Les chrysosulfites donnent de bons résultats mais demandent beaucoup de soins dans les manipulations, les taches qu'ils produisent sur les vêtements étant difficiles à enlever.

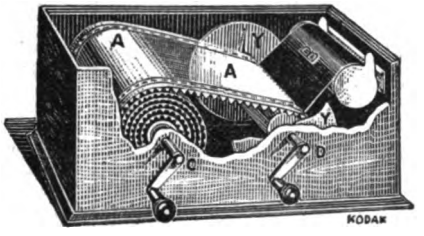


Fig. 1. — Cuve à développer Kodak

Fig. 2. — Enroulement de la pellicule

Monol. — Tout récemment une Société française s'est établie pour exploiter, sous le nom de *Monol,* un révélateur combiné qui permet de réaliser le développement et le fixage simultanés d'un cliché en pleine lumière. Il suffit d'introduire le cliché dans la solution de *Monol* à l'abri de la lumière. Ceci fait, on peut opérer dans une pièce moyennement éclairée; il suffit de recouvrir d'un carton la cuvette où se trouve le cliché. De temps à temps on jette un coup d'œil pour voir à quel point se trouve le développement. Au bout de 45 minutes, en moyenne, le cliché est révélé et fixé. Si le cliché à l'intensité voulue il n'y a plus qu'à le laver à fond; dans le cas où il semblerait faible on se contente de le rincer et au séchage il remonte.

La machine à développer.

Cet appareil ne peut s'employer qu'avec des pellicules sur bobine, comme les pellicules Kodak.

La machine Kodak a été construite sous deux modèles: l'un qui porte le nom de machine à développer et l'autre celui de cuve à développer.

La machine à développer se compose d'une cuve métallique divisée en deux compartiments, munis chacun d'un axe et commandés par une manivelle. On enroule autour de l'un un tablier opaque en celluloïd. La bobine impressionnée se place sur un porte bobine et l'extrémité de sa bande est fixée à l'autre axe. On ferme alors la machine et en tournant la manivelle du second axe on enroule à la fois la pellicule et le tablier. La cuve métallique porte une séparation entre les deux axes de manière à former, en réalité, deux cuves. Si l'on a introduit dans celle qui a reçu l'enroulement du tablier et de la pellicule, un révélateur, ce dernier agira sur la pellicule et la révélera. Il est impossible, naturellement, de suivre l'opération et l'on doit se servir d'une table fournie avec l'appareil pour déterminer le temps du développement. La bande de celluloïd qui entoure la pellicule est gar-

Digitized by Google

nie de dents de sorte qu'elle empêche la pellicule de se coller sur le celluloïd et permet au liquide de circuler.

La cuve KODAK est un perfectionnement de l'appareil précédent. Elle comprend une boîte en bois dans laquelle on procède au dévidement de la pellicule, comme précédemment, et une cuve cylindrique possédant un couvercle. Voici comment on opère le développement.

Pour développer les bobines de pellicule à la cuve, il est indispensable que la pellicule soit attachée au papier noir par les deux bouts. Pour cela, à l'instant où vous êtes prêt à développer, vous tenez la bobine de manière à mettre en dessus le côté non imprimé du papier noir et, la maintenant bien serrée, vous déroulez le papier lentement jusqu'au moment où vous arrivez au morceau de papier gommé qui est à la fin de la pellicule. On humecte alors ce papier sur 2 centimètres environ et on presse l'extrémité sur le papier noir. Grâce à la colle qui garnit ce papier, l'adhérence est immédiate. On enroule à nouveau le papier noir sur la bobine. Celle-ci est alors placée sur le porte-bobine dans la boîte, le rouleau A étant recouvert du tablier en celluloïd. On accroche alors l'extrémité du tablier sur les oreilles d'une bobine Y et l'on engage ensuite l'extrémité du papier noir sous la tige métallique de la bobine. En faisant quelques tours, le papier et le tablier s'enroulent ensemble sur la bobine. A ce moment, on ferme la boîte avec son couvercle et l'on tourne la manivelle D jusqu'au moment où elle tourne sans effort; le tablier et la pellicule sont alors complètement enroulés. On retire alors le couvercle, puis le gros rouleau comprenant le tablier, la pellicule et le papier noir et la bobine, et on l'assujettit avec un anneau de caoutchouc.

Dans la cuve cylindrique on a préparé le bain composé avec les solutions suivantes:

	A	B
Pyrogallol	15 gr.	—
Acide sulfurique	1	—
Sulfite de sodium anhydre		85
Carbonate de sodium anhydre		55
Eau	1000	1000

Solution A.	125 cc.
Solution B.	125
Eau	750

Le rouleau est alors introduit dans ce bain où il séjourne 20 minutes. La cuve est munie de son couvercle aussitôt l'introduction du rouleau et soumise à des retournements périodiques pour assurer le mélange. Le temps écoulé, on vide le révélateur, lave la cuve et son contenu et sort le rouleau une fois que l'eau de lavage s'écoule incolore. On déroule alors le tablier, enlève la pellicule qui se sépare aisément de son papier noir et procède au fixage.

Comme on le voit, grâce à ce mode opératoire, applicable seulement aux pellicules en rouleaux, le développement s'opère automatiquement et en plein jour.

Niveau constant pour laboratoires

PAR HENRI MURAOUR,

Chimiste diplômé de l'Université de Paris.

L'appareil que nous allons décrire a pour but de résoudre le problème suivant :

Etant donné un liquide aqueux quelconque (eau, solution de sel ou de chlorure de calcium, etc.) en ébullition dans un récipient quelconque (capsule, marmite, etc.), maintenir le niveau du liquide constant malgré l'évaporation.

Soit un récipient S dans lequel on veut maintenir constant le niveau du liquide

Digitized by Google

A en ébullition. On place non loin de ce récipient (théoriquement la distance peut être quelconque) un tube F muni d'une tubulure latérale G. Ce tube peut se préparer facilement en fondant à la lampe le col d'un ballon à distiller. Dans ce tube F arrive constamment par la tubulure H un courant d'eau qui s'écoule par le trop plein G. On fixe le tube F de façon à ce que la surface *n n'* de l'eau dans le tube soit au même niveau que la surface N N' de A dans le récipient S.

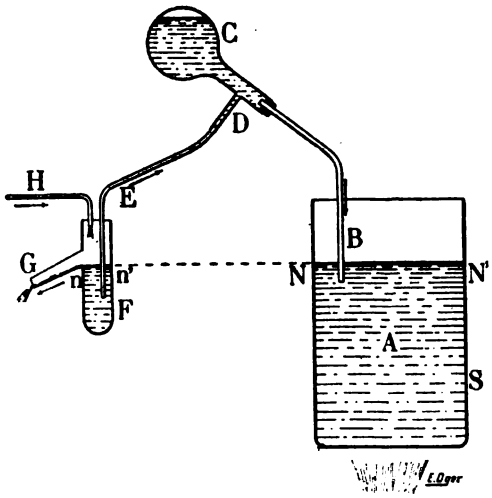


Fig. I

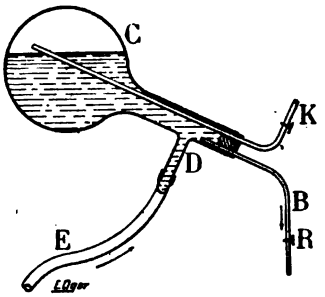


Fig. II

En principe, il suffirait de réunir le tube F et le récipient S par un siphon amorcé pour maintenir constant le niveau de A. En pratique, le siphon ne tarde pas à se désamorcer, par suite de l'introduction de bulles d'air qui proviennent aussi bien du liquide en ébullition que de l'eau d'alimentation, en général très aérée, arrivant par H.

Pour éviter ce désamorçage il suffit de placer sur le trajet du siphon un ballon C jouant le rôle de collecteur de bulles d'air. Les bulles, qui pénètrent aussi bien par le tube B que par le tube E, se rassemblent à la partie supérieure du ballon, sans nuire en rien au fonctionnement du siphon.

Remarquons, d'ailleurs, que le volume occupé par ces bulles est excessivement faible. (Il était à peine de 20 cc. pour un siphon qui avait alimenté pendant 10 heures un bain de chlorure de calcium à 130°.)

Si le liquide A est de l'eau pure ou une solution aqueuse de densité peu supérieure à celle de l'eau, il est bon, pour éviter l'ascension du liquide chaud dans le tube B—, de recourber l'extrémité de ce tube en forme d'U, en l'étirant même légèrement. Pour une solution de chlorure de calcium à point d'ébullition élevé, cette précaution est inutile et même nuisible, il est préférable, dans ce cas, d'amener l'extrémité du tube B le plus près possible de la surface de A, pour éviter l'ébullition de l'eau d'alimentation.

Pour amorcer le siphon, il suffit de remplir le ballon C et de le renverser en plongeant B et E respectivement dans S et F. Si le niveau constant est fixé à demeure, on peut rendre l'amorçage plus facile en fixant dans le col du ballon C un tube K (fig. II) qui pénètre jusqu'à la partie supérieure du ballon. On place une pince sur le tube K et une sur le tube B en R. Pour amorcer, on fait arriver de l'eau par le tube E en fermant R et ouvrant K. L'air s'échappe par K. Dès que le ballon est plein, on arrête l'introduction de l'eau, ferme K, fait plonger le tube E dans le niveau constant F et ouvre la pince R. Le siphon s'amorce immédiatement.

Cet appareil facile à construire peut rendre, croyons-nous, quelques services dans les laboratoires. C'est dans ce but que nous l'avons décrit.

Digitized by Google

Le Dosage industriel de l'Anhydride carbonique dans les gaz

Son analyse automatique et l'enregistrement des résultats

PAR LÉONCE FABRE,
Ingénieur-Chimiste, Licencié ès sciences.

La connaissance chimique des produits gazeux fournis par la combustion des combustibles solides, gazeux ou liquides, fournit des renseignements très utiles sur le rendement économique des foyers industriels. Pour contrôler la bonne marche de ces derniers, on a eu recours au dosage quantitatif de ces gaz et en particulier du CO^2, si intéressant pour l'utilisation rationnelle du pouvoir calorifique des chaufferies.

On sait que, théoriquement, dans une « combustion parfaite », la proportion de CO^2 contenu dans un gaz de combustion doit être de 21 %, correspondant aux 21 % d'oxygène de l'air. C'est donc vers cette teneur que l'on doit se rapprocher le plus possible en pratique, mais il est reconnu qu'il faut admettre dans le foyer 35 à 40 % d'air en plus que la quantité théoriquement nécessaire à la combustion et que plus on s'éloigne de cette proportion extrême, plus le nombre de calories perdues est considérable.

Pour un charbon de qualité moyenne, on peut établir ce qui suit:

Si l'on a une teneur de	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	o/o d'anhydride carbonique dans les gaz brûlés d'un foyer
Il passera par la cheminée. .	9,5	6,3	4,7	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	fois autant d'air qu'il n'est théoriquement nécessaire à la combustion.
Comme, en pratique, un excès d'air de 1,3 suffit et que la combust. d'un kilo de charbon ne nécessite que 10 m³,4 d'air il faut encore chauffer inutilement.	65,6	40	27,2	20,0	15,2	11,2	8,8	6,4	4,8	3,2	2,4	1,6	0,8	0,0	mètres cubes d'air à la différence de température des gaz sortant ordinairement à 270°
Ce qui entraîne une perte de charbon d'environ.	90	60	45	36	30	26	23	20	18	16	15	14	13	10	pour cent.

A côté du contrôle des gaz brûlés dans les foyers industriels, le dosage de l'anhydride carbonique fournit une donnée très utile dans l'examen chimique des gaz de gazogène, des gaz de hauts-fourneaux, dans la fabrication du gaz à l'eau ou du gaz neutre fourni par les appareils marchant alternativement en gazogène avec l'air ou en gazogène avec la vapeur d'eau (système DOWSON), du gaz d'éclairage, etc., etc.... Il permet aussi le contrôle des fours à chaux dans les sucreries et dans diverses usines de produits chimiques.

Digitized by Google

Le dosage de ce gaz se fait d'ordinaire par absorption dans la potasse ou la soude caustique, la chaux sodée, la chaux, l'hydrate de baryte, etc., etc., par des procédés très nombreux qui permettent, soit de le mesurer volumétriquement, soit de le titrer.

Nous ne nous attarderons pas sur les procédés de titrage[1] proprement dits, nous réservant, dans cette étude, le dosage direct volumétrique, soit à l'aide d'appareils d'absorption et de mesurage combinés, soit à l'aide d'appareils distincts d'absorption et de mesurage dans la catégorie desquels il y a lieu de placer tous les enregistreurs analyseurs de CO^2 dont la chimie vient de doter l'industrie depuis seulement quelques années :

Parmi les appareils de la première classe, nous trouvons la burette à gaz de WINKLER qui, première en date, est aujourd'hui sans emploi ainsi que la burette de HONIGMANN, depuis l'introduction de la burette du Dr BUNTE (fig. 1), qui offre la méthode la plus sûre et la plus pratique pour l'analyse technique d'un gaz ou d'un mélange de gaz industriels de composition très variable. D'une manœuvre très simple, elle permet de déterminer les principaux éléments constitutifs d'un gaz grâce à l'emploi de réactifs appropriés, faciles à mettre en contact à son intérieur. Aussi s'est-elle rapidement généralisée dans tous les laboratoires où l'on s'occupe d'une façon suivie de l'examen chimique des gaz industriels et notamment du dosage du CO^2.

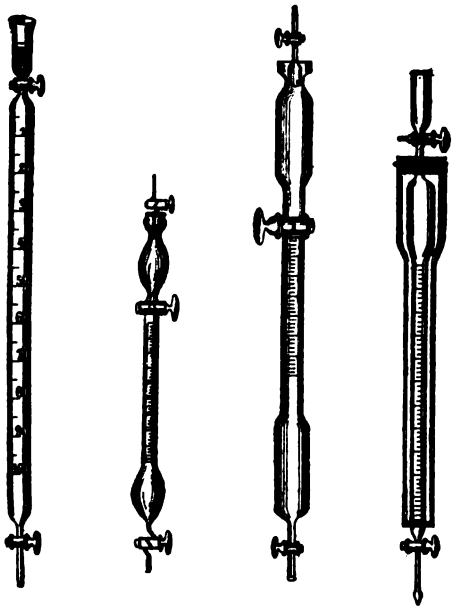


Fig. 1. — Burettes pour l'analyse des gaz.

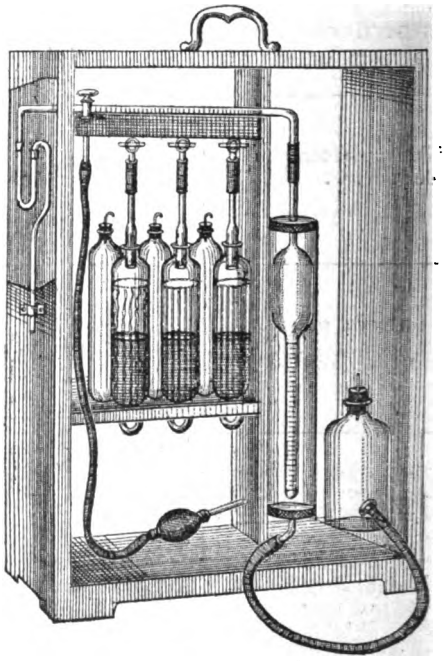


Fig. 2. — Appareil d'ORSAT.

Parmi les appareils distincts d'absorption et de mesurage, se place en premier lieu l'appareil d'ORSAT qui permet de doser successivement le CO^2, l'O et le CO dans les gaz. Cet appareil comporte une série de tubulures et de joints très fragiles et ne présente pas toujours une exactitude rigoureuse. Il a, d'ailleurs, reçu quelques modifications de la part de MM. LUNGE (fig. 2) et R. MUENKE (fig. 3). Les appareils enregistreurs automatiques partent d'un principe analogue, à part que ce n'est pas dans le même mesureur du volume initial que retourne le gaz, après absorption du CO^2 par exemple, mais dans un mesureur spécial qui n'indique que le volume restant.

1. Dans le procédé SHEARD, on fait barbotter le gaz dans un volume donné de solution d'hydrate de baryte de force connue. On titre, après passage du gaz, avec solution $\frac{N}{10}$ d'HCl la quantité de $Ba(OH)^2$ transformé en carbonate, et l'on en déduit la proportion de CO^2 absorbé.

Digitized by Google

Il faut noter, en passant, les appareils dans lesquels on titre le volume absorbé avec mesurage du reste: comme l'appareil THŒRNER. On sait que ce dernier est basé sur le principe suivant: si dans un volume connu de gaz enfermé dans une enceinte, on fait tomber de la lessive caustique de potasse, celle-ci absorbera le CO^2 jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, le volume de gaz absorbé étant remplacé par un égal volume de liquide entré. De la quantité de liquide employé on déduit le volume de gaz disparu. Cette opération n'est juste que si le volume de gaz est ramené à la fin de l'absorption dans les mêmes conditions de pression qu'au début. Ainsi, RUDORFF avait-il muni son appareil d'un manomètre, mais THŒRNER l'ayant supprimé, la burette, pour l'écoulement de la lessive, nécessite une graduation toute spéciale [1].

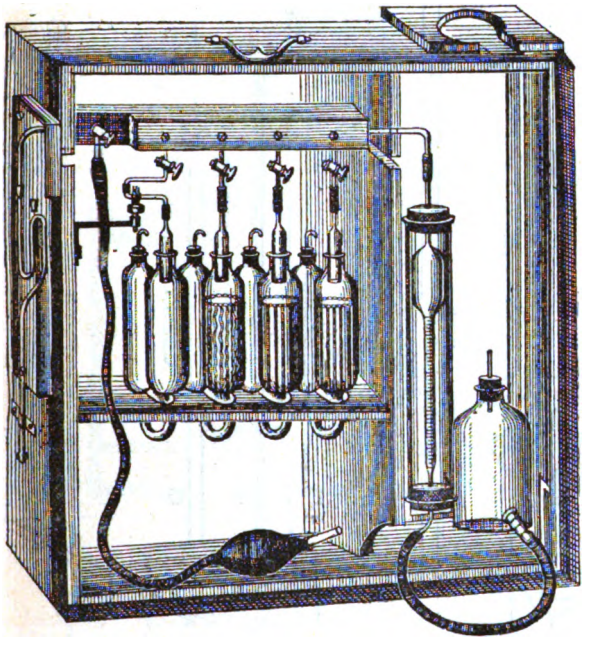


Fig. 3. — Appareil ORSAT-MUENKE.

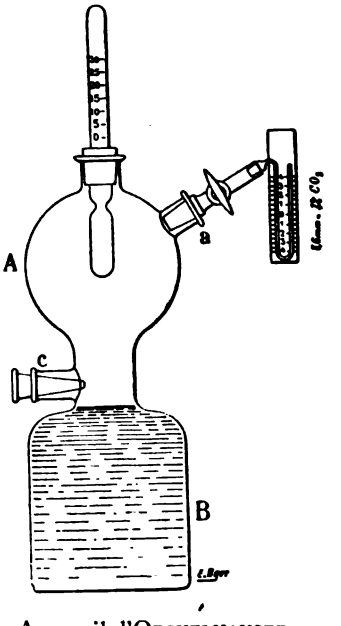


Fig. 4. — Appareil d'OECHELHAUSER.

L'appareil d'OECHSELHAUSER est basé sur ce même principe et permet le dosage rapide de CO^2. Constitué par un récipient B rempli d'une solution de KOH jusqu'à la partie rétrécie et surmonté d'une partie sphérique à travers laquelle on oblige le gaz à passer, pendant un certain temps, de *a* à *c*, jusqu'à ce que l'on soit sûr de la prise d'échantillon. On ferme alors ces deux orifices et l'on tourne et retourne l'appareil à plusieurs reprises. Après quoi, on le place sur une table et on adapte le siphon jaugé sur lequel on pourra lire directement, en ouvrant le robinet *a*, la dépression résultant de l'absorption. On peut, connaissant le volume A, déterminer les divisions du siphon jaugé, de façon qu'elles représentent chacune 1 % de CO^2. Si la température diffère avant et après l'absorption, on devra ajouter ou soustraire 0,33 % pour chaque degré en plus ou en moins.

Malgré la simplicité de la plupart d'entre eux, les appareils précédemment décrits n'offrent pas une méthode de contrôle suffisamment continue pour permettre de suivre une fabrication ou la marche d'une chaufferie. Dans ce but, l'industrie s'est adressée à l'analyse automatique accompagnée de l'enregistrement des résultats.

L'ingéniosité des chimistes s'est révélée dans une série d'appareils très nombreux dont nous allons passer en revue les plus intéressants pour le dosage du CO^2 dans les gaz. Parmi les plus employés, nous trouvons les analyseurs enregistreurs HELLWACHS, SCHATZ, SIMMANCE et ABADY, Julius PINTSCH, etc.

1. *Procédés de dosage*. G. ARTH, p. 78-82.

Digitized by Google

La potasse caustique en solution constitue le liquide d'absorption du CO^2 dans les quatre premiers appareils, tandis que l'enregistreur PINTSCH fait usage de la chaux en poudre.

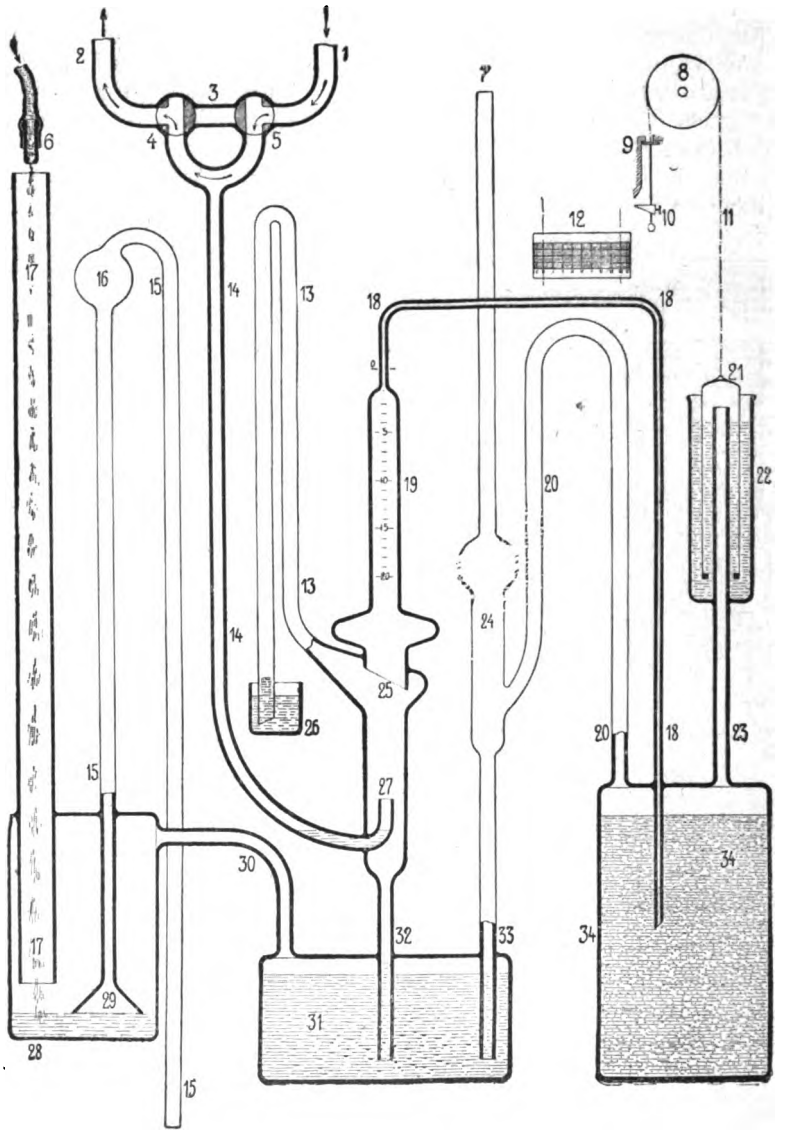


Fig. 5. — Appareil enregistreur HELLWACHS.

Dans l'analyseur HELLWACHS (fig. 5) le prélèvement d'échantillon s'opère par l'action d'un siphon alimenté par un faible courant d'eau.

Le gaz prélevé par le tube 14 vient remplir l'éprouvette (19) de 100 cc., l'excès de volume étant éliminé par 13. La charge d'eau dans le tube 17, se transmettant sur la nappe liquide 31, oblige le liquide à s'élever dans l'éprouvette et à pousser devant lui le gaz par le cube 18, qui le conduit dans la solution caustique où, après barbottage et élimination du CO^2, il s'élève, par le cube 23, dans deux gazomètres, l'un d'une contenance de 80 cc. et l'autre représentant 20 cc. C'est dans la calotte de la cuve de ce dernier qu'est attaché le fil 11 s'enroulant sur la poulie 8 et supportant, à l'extrémité, un stylet inscrivant sur un tambour des ordonnées représentant le volume restant de gaz. La différence de cette ordonnée représente le volume de CO^2 absorbé.

L'élimination du gaz se fait par les tubes 20 et 24, alors que s'opèrent le désa-

Digitized by Google

morçage du siphon 15 et la vidange de l'éprouvette 19 en vue d'une nouvelle prise d'échantillon.

Dans l'analyseur SCHATZ (fig. 6), le gaz est aspiré dans la conduite d'amenée 2 par un injecteur (3) relié à une conduite de distribution; sur la conduite de gaz est branché le tube 23, qui débouche dans la chambre de mesure 16.

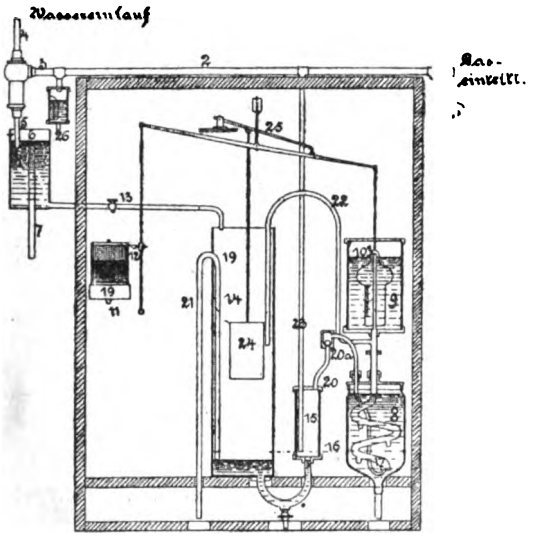


Fig. 6. — Appareil enregistreur SCHATZ

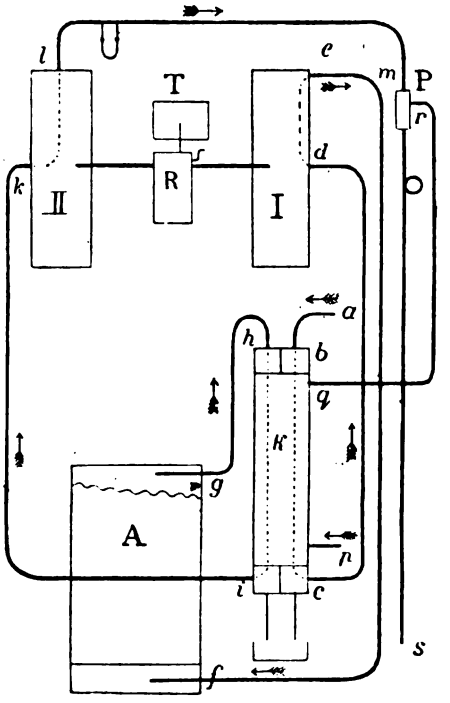


Fig. 7. — Schéma de l'analyseur enregistreur J. PINTSCH.

Lorsque le niveau du liquide d'arrêt descend dans le récipient 19 et dans la chambre de mesure 16, communiquant avec ce dernier, le gaz analysé s'échappe de la cloche à plongeur 9, l'embouchure inférieure du tuyau de connexion 22 étant devenu libre dans le récipient 19. Simultanément, le gaz à analyser est aspiré par 23 dans la chambre 16. Le liquide montant ensuite, refoule le gaz dans la chambre d'absorption 8 et de celle-ci dans la cloche surmontée d'un dispositif à levier tel que le stylet enregistreur s'abaisse d'une hauteur correspondante et enregistre la marche de l'absorption et le résultat final.

*
* *

L'analyseur enregistreur J. PINTSCH (fig. 7) se compose de deux appareils mesureurs I et II. Le gaz à analyser est aspiré au moyen d'une simple pompe à air, fonctionnant avec une charge d'eau constante de 1-2 m. Il arrive en *a*, traverse le réfrigérant *k* et vient exactement se mesurer au volume dans le compteur I. Il passe ensuite dans le récipient d'absorption A, rempli de chaux en poudre humide qui retient son anhydride carbonique, et traverse à nouveau le réfrigérant K où il reprend ainsi la même température qu'au début: il entre ensuite dans le compteur II où son volume se trouve diminué de la quantité de CO^2 absorbé ($V-x$). Les positions différentes prises par les tambours des compteurs I et II sont transmises sur l'enregistreur R, constitué par un mécanisme différentiel spécial. La différence des mouvements angulaires du tambour correspondant au volume de gaz (x) est transmis sur un pivot muni d'une plume, dont le mouvement est interrompu régulièrement. Le pivot revient au zéro en même temps.

Les traits parcourus dans le même intervalle de temps sont directement propor-

Digitized by Google

tionnels aux différentes teneurs de CO^2 du gaz examiné et sont inscrits sur la bande de papier du tambour T. Une analyse est exécutée en 6 à 7' et une teneur de 1 % de CO^2 correspond à une longueur de 1 mm. 5.

L'eau, employée d'abord pour la réfrigération entre en *p*, sert ensuite à l'aspiration en suivant le chemin *q*, *r*, *s*.

Par la description ici donnée, on voit que les inventeurs ont enfin su mettre à la portée de l'industrie des appareils enregistreurs — très différents — qui, déjà, lui rendent des services très appréciables.

Dans un prochain numéro nous étudierons l'appareil enregistreur ADOS, le plus perfectionné de tous ces appareils et vu son importance nous lui consacrerons une notice spéciale. (*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

La pierre artificielle. Fabrication des briques et matériaux de construction en grès silico-calcaires ; par Er. STOFFLER, ingénieur civil. Gr. in-8° de 120 pages, avec 100 fig. dans le texte. Paris, lib. B. TIGNOL (S. M.).

On donne le nom de « pierre artificielle » ou « grès silico-calcaire », à des briques, cubes ou prismes moulés, qui se composent d'un aggloméré de chaux et de sable siliceux.

Les pays dont le sol est pauvre en argile, comme la Suisse et l'Allemagne du Nord, ont eu recours, depuis plusieurs années, à l'emploi de briques silico-calcaires, mais toutefois sans parvenir à supplanter complètement la fabrication de la brique d'argile, qui revient à un prix de beaucoup inférieur.

Mais le rapport entre les deux genres de matériaux de construction s'est trouvé complètement modifié depuis quelques années par le développement d'un procédé, inventé dès 1880, par un technicien berlinois, spécialiste en ciments, le Dr MICHAELIS. L'innovation consiste à réduire de 75 % la dose de chaux nécessaire et à accélérer le durcissement. De cette façon, la brique silico-calcaire est devenue un objet de grande consommation et entre en lice pour concurrencer la brique de terre cuite.

C'est pourquoi le livre de M. STOFFLER, où sont exposées toutes les indications relatives aux matières premières, aux machines, aux moulages, aux plans d'installations d'usines, etc., ne manquera pas d'intéresser tous ceux qui s'occupent du bâtiment. Dr GILLOT.

La Dénaturation de l'Alcool en France et dans les principaux pays d'Europe, par B. DUCHEMIN, préface de Ch. BARDY. Paris, DUNOD et PINAT, 1907.

L'alcool dénaturé et ses dénaturants sont à l'ordre du jour, et le nombre considérable d'appréciations erronées émises par des gens de grande valeur dans leur sphère, mais ignorant totalement la question, a jeté en circulation une quantité d'idées fausses qu'il était nécessaire de rectifier et de remettre au point.

Sans autre souci que celui de l'exactitude, et avec la plus grande impartialité, le livre de M. DUCHEMIN éclaircit les points obscurs et les rend compréhensibles pour tous. Tous ceux qui ignorent le problème de la dénaturation liront et comprendront cet ouvrage ; tous ceux qui la connaissent, même parfaitement, le liront encore avec profit.

George F. JAUBERT.

Traité-Répertoire Général des Applications de la Chimie, par Jules GARÇON, lauréat de la Société Industrielle de Mulhouse, de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, de la Société Industrielle de Rouen. (Ouvrage honoré du prix quinquennal de la Société Industrielle de Rouen). Tome II : « Composés du Carbone (Chimie dite Organique) et Métaux ». Grand in-8°, pp. XLI à LXXVIII, et 753 à 1508. Prix : 20 francs ; et 17 fr. 50 pour les souscripteurs au tome I. Chez l'auteur, 40 bis, rue Gabert, Paris.

« L'auteur, bibliothécaire de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, et de la Société Chimique de France, y a condensé d'une façon extraordinairement complète et heureuse, les documents scientifiques et industriels les plus intéressants et les plus divers, les résultats des travaux et des recherches faits dans tous les pays. »... « Ouvrage remarquable par sa richesse en renseignements pratiques. » Ces deux appréciations, portées au nom de la Société Industrielle de Rouen (M. O. PICQUET, rapport au Comité de chimie, séance du 23 février 1906), et de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale

Digitized by Google

(M. l'ingénieur Ach. LIVACHE, rapport au Comité des Arts Chimiques), exposent dans la perfection le caractère nouveau et utilitaire de l'œuvre. Son auteur est bien connu pour être le promoteur de la Bibliographie industrielle proprement dite, en tant que spécialisée à une industrie donnée et visant avant tout l'intérêt pratique des techniciens. L'un de ses travaux bibliographiques a reçu de la Société Industrielle de Mulhouse la distinction, si justement enviée du prix décennal Daniel DOLLFUS. C'est en remuant des milliers de volumes dont le dépouillement était nécessité par la mise en chantier de son œuvre bibliographique que M. Jules GARÇON a conçu l'idée de son « Traité-Répertoire Général des Applications de la Chimie ». Son objet est de signaler, pour chaque corps, en un style condensé, toute les applications en les rattachant aux propriétés d'où elles dérivent, et d'exposer en détail les applications les plus importantes, ou les sujets d'actualité, tels la stérilisation des eaux par l'ozone, le mercerisage, l'épuisement des mines de charbon, l'utilisation des gaz de hauts fourneaux, la fabrication des camphres artificiels, l'utilisation des carbures et des alcools aux moteurs, l'emploi des matières colorantes en teinture et en impression, les propriétés utilisables des composés aziniques et des azoïques, la préparation des fibres artificielles, etc., etc.

Des indications courtes, mais multipliées, permettent de recourir au document original. L'auteur a donné, très justement, une large place aux brevets d'invention français et étrangers.

La terminaison de cette œuvre ne manquera pas de faire sensation ; d'ailleurs, les possesseurs de la première partie, qui y trouvent journellement des renseignements utiles, réclamaient vivement cette seconde partie. Nous croyons qu'ils la trouveront encore plus remarquable.

Les pyrites (pyrites de fer, pyrites de cuivre), par P. TRUCHOT, ingénieur-chimiste, chef de laboratoire à la Société française des pyrites de Huelva. In-8 de VIII-348 pages, avec 77 fig. et 1 carte. Broché, 9 fr. ; cartonné, 10 fr. 50. Lib. H. DUNOD et E. PINAT, Paris, 1907.

La pyrite est devenue la base essentielle de la fabrication moderne de l'acide sulfurique, ce puissant générateur des réactions chimiques, tout en restant la source productive et privilégiée du cuivre lui-même, dont l'emploi se développe de jour en jour.

Le travail de M. TRUCHOT, le distingué collaborateur de la « Revue générale de Chimie pure et appliquée », répond donc à un double besoin : pour les mineurs et les métallurgistes, il traite des gisements de pyrite cuivreuse du globe et des méthodes hydrométallurgiques d'extraction du cuivre ; pour les fabricants de produits chimiques, il étudie les divers procédés de grillage des pyrites et décrit les nouveaux fours créés à cet effet.

De nombreux auteurs d'ouvrages de métallurgie générale ont déjà traité, sans doute, de la question de l'utilisation des pyrites, mais aucun, jusqu'ici, ne l'a fait avec autant de largeur et plus de clarté que M. TRUCHOT.

Cet exposé vient à son heure, dans un moment où, par le développement de la consommation du cuivre et de l'acide sulfurique, ce genre de minerai est de plus en plus recherché.

Le plan de l'ouvrage en augmente encore l'intérêt et en facilite la lecture : après une description des principales mines de pyrites et des minéraux sulfurés, l'auteur arrive à l'étude des procédés modernes de grillage et de traitement des minerais pyriteux, en consacrant un chapitre à l'analyse chimique de ces minerais.

En outre des renseignements techniques, l'auteur met en évidence la part considérable que la France a su prendre, dans la recherche et dans l'utilisation des pyrites. — X.

Memento du Chimiste (ancien Agenda du chimiste), recueil de tables et de documents divers indispensables aux laboratoires officiels et industriels, publié sous la direction de A. HALLER, membre de l'Institut, et Ch. GIRARD, directeur du laboratoire municipal de Paris. In-8 de XX-758 pages, avec nombr. tableaux et fig. Cartonné, 12 fr. Lib. H. DUNOD et E. PINAT. Paris, (1907).

Nous reproduisons, ci-dessous, la préface que M. HALLER, de l'Institut, a écrite pour cet ouvrage :

Tous les chercheurs de la chimie, tous les fidèles, sont unanimes à reconnaître les signalés services qu'ont rendus, et que rendent encore, les différentes éditions de l' « Agenda du Chimiste », dont le premier volume, paru en 1877, eut une suite ininterrompue de successeurs jusqu'en 1897 inclusivement.

Imaginé et élaboré au laboratoire de WURTZ par un groupe de disciples de l'illustre Maître, parmi lesquels nous ne citerons que G. SALET, qui en fut l'initiateur, HENNINGER, Ch. GIRARD et PABST, ce petit livre fut recommandé aux chimistes, physiciens, essayeurs, pharma-

Digitized by Google

ciens, métallurgistes, etc., par le vaillant professeur de la Faculté de Médecine.

Très modeste au début, l'ouvrage subit dans la suite des additions nombreuses et des remaniements successifs, de façon à toujours être à la hauteur des progrès de la science.

Son utilité devint d'ailleurs à ce point manifeste, qu'il ne tarda pas à servir de modèle et qu'il suscita la création de volumes analogues à l'étranger.

A la mort de WURTZ, Ch. FRIEDEL prit le petit livre sous son égide et, plus tard, G. SALET eut pour successeur Alphonse COMBES, qui apporta de larges contributions personnelles à l'œuvre de ses devanciers et de ses collaborateurs.

Cette nouvelle direction fut, hélas ! également éphémère, et l'édition de 1897 fut publiée sous les auspices de Charles GIRARD, G. GRINER et PABST.

Le vingt et unième volume marqua la fin de la carrière de l' « Agenda ». Il devait clore la série.

Sa disparition ne fut pas immédiatement ressentie par le monde des travailleurs qui, pendant quelques années encore eurent la ressource de recourir aux anciennes éditions.

Mais, si l'œuvre de quelques hommes de bonne volonté peut subir une éclipse, un arrêt momentané, la science elle-même suit son évolution, marque ses étapes et impose l'attention.

Dix années, fécondes en découvertes et en inventions utiles, se sont écoulées depuis l'apparition du dernier « Agenda ».

Il a paru à M. Charles GIRARD, un des rares survivants de cette phalange de jeunes savants d'alors qui furent les promoteurs de l' « Agenda », que le moment était venu de ressusciter, sous un autre nom, l'excellent petit livre.

S'adressant à quelques savants de bonne volonté et à ses fidèles collaborateurs du Laboratoire municipal, il a réussi à constituer un comité de rédaction qui s'est aussitôt mis à l'œuvre.

Le présent volume, fruit de cette collaboration, tout en ayant pour certaines de ses parties des points de ressemblance avec son aîné, en diffère cependant sous bien des rapports.

Son chapitre I renferme, comme l' « Agenda », des documents physiques auxquels on a joint, avec raison, des tables de logarithmes, un abrégé du système C. G. S. et quelques données thermochimiques.

Dans le chapitre II, on a réuni des documents indispensables de chimie pure et de minéralogie.

Quant au chapitre III, il comprend, sous une forme claire, précise et succincte, les meilleurs procédés d'analyse appliqués aux matières alimentaires et aux produits usités dans les industries les plus diverses. Cette partie de l'ouvrage se recommande tout particulièrement à l'attention des praticiens. Les méthodes choisies et décrites ont été, les unes élaborées entièrement, et les autres soumises au contrôle le plus minutieux par les savants analystes du Laboratoire municipal. Toutes ont reçu la sanction d'une longue pratique.

Nous sommes persuadé que, sous sa nouvelle forme, le « Memento du Chimiste » ne le cédera en rien comme intérêt à son ancien, et qu'il recevra des hommes de science, auxquels il est destiné, le même accueil favorable.

A. HALLER,
de l'Institut.

Annuaire international de l'Acétylène ; le volume vendu 2 francs franco se trouve aux Bureaux de l'Office central de l'Acétylène, 104, boulevard de Clichy, Paris.

L' « Annuaire international de l'Acétylène » qui vient de paraître est un bon ouvrage de vulgarisation. Les auteurs se sont mis à la portée du public et ont condensé dans 250 pages de texte orné de nombreuses figures, tout ce qu'il faut connaître pour être au courant des progrès de l'acétylène et de son emploi.

Dans la première partie, nous trouvons traitée simplement et clairement toute la théorie et la technique de l'acétylène.

La seconde partie nous donne la description d'une quarantaine d'appareils générateurs susceptibles d'être choisis indifféremment par ceux qui veulent adopter l'éclairage à l'acétylène.

La troisième partie contient des études, descriptions, applications diverses et procédés nouveaux : c'est la leçon de choses et la partie intéressante par excellence du volume.

La question de la Réglementation et des Assurances dans tous les pays est sobrement traitée dans la quatrième partie ; elle est suivie de l'organisation de l'industrie de l'acétylène dans le monde. Un court aperçu sur les Associations, les Congrès, les Expositions, la Presse spéciale et enfin un Guide-Adresse des Commerçants français termine le tout. Dans les pages d'annonces ont été disposés des tableaux et graphiques intéressants et utiles à consulter. — X.

Propriétaire Gérant : George F. JAUBERT.

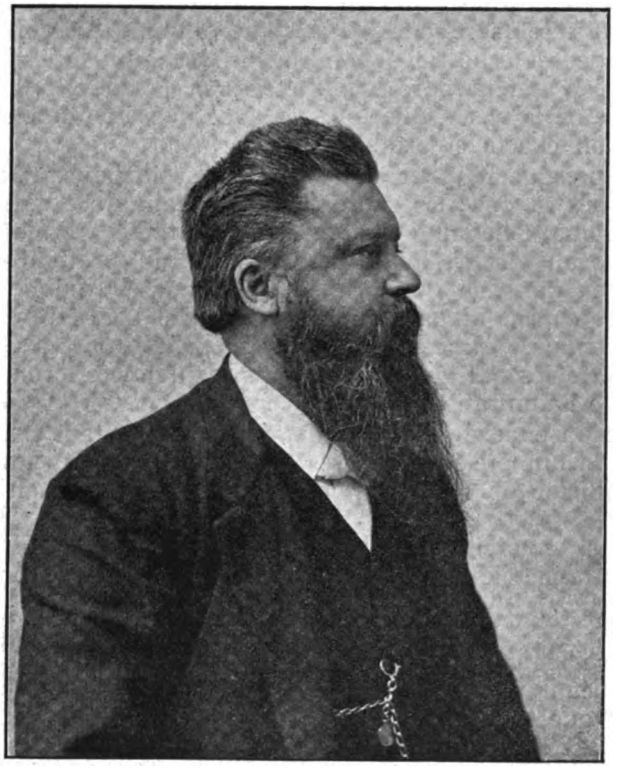
LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

Une leçon de Madame Curie [1]

PAR LE COMM. ARNALDO PIUTTI,
Professeur de Chimie à l'Université de Naples.

...Je ne veux pas terminer, Messieurs, cette relation déjà longue, sans vous dire l'impression que m'a causée une leçon de Mme Sklodowska CURIE.



Prof. Comm. ARNALDO PIUTTI,
Directeur de l'Institut de Chimie pharmaceutique et toxicologique de Naples.

Le mercredi 22, j'allais voir le Professeur HALLER dans son laboratoire de la Sorbonne, lorsque, en traversant le vestibule de la Faculté des Sciences, mes yeux furent attirés par l'avis suivant: « Le cours de Mme CURIE aura lieu le mercredi à une heure et demie ».

En consultant l'horloge, je vis que j'avais encore cinq minutes avant l'heure indiquée, et, comme il m'était possible de voir le Professeur HALLER soit plus tard, soit le lendemain, je montai rapidement l'escalier qui conduit à l'Institut de Physique et pris place sur un des derniers bancs. Le vaste amphithéâtre de chêne, aux rideaux noirs complètement baissés, était éclairé par des lampes électriques voilées: un public mixte le remplissait à peu près en entier: hommes et femmes, conversant à voix basse. Dans ce milieu un peu triste, la grande fresque de BESNARD, qui couvrait tout un panneau en face de moi, mettait une note violente: elle représente un paysage suisse, avec des vaches au pâturage, des eaux courantes et un arc-en-ciel lointain, qui est bien la seule chose pouvant, dans cet ensemble, avoir quelque rapport avec la Physique. Je pensais en la regardant à ce que me

1. Extrait de la relation, publiée par M. PIUTTI, du voyage qu'il a fait récemment à Paris où il représenta la Société Chimique de Rome à la cérémonie du cinquantenaire de la Société Chimique de France (16-17-18 mai 1907).

Digitized by Google

disait un jour LE BEL de ces fresques dont BESNARD a rempli la Sorbonne et l'Ecole supérieure de Pharmacie, qu'il faut pour les comprendre avoir l'âme vraiment scolastique. J'étais en train de me demander ce que pouvaient bien signifier ces vaches blanches et rouges, qui ne sont pourtant pas des vaches de la Bible, quand un huissier de l'Université, tout vêtu de noir, avec une chaîne d'argent au cou, annonça Mme CURIE.

Pâle, les cheveux d'un blond mort, les yeux noirs profondément enfoncés dans leurs orbites, elle entre dans la salle, s'incline légèrement devant l'auditoire, et, se tournant soudain, commence sa leçon en traçant à la craie sur le tableau noir le schema d'un appareil destiné à montrer les déviations subies dans un champ magnétique par les différents rayons émanés du radium. Sa voix est d'abord mal assurée, son attitude est celle de quelqu'un qui accomplit un pénible devoir, mais elle semble peu à peu se reprendre et s'intéresser à son développement.

Dans le silence de la vaste salle, on suit avec une attention et un intérêt croissants son exposition exacte et ardue.

D'un rythme presque régulier se succèdent sur le tableau les équations figurant la trajectoire des rayons: les courbes que la main trace se font toujours plus précises jusqu'à ce que, l'élégante démonstration terminée, Mme CURIE se tourne, une rougeur légère au visage, les lèvres closes, l'œil profond et comme extatique: elle regarde en face son public, et il semble qu'elle oublie « ce qui est arrivé », pensant uniquement au sujet de son cours, et peut-être à ceux qui l'entourent, visages d'inconnus désireux de pénétrer sa pensée, visages familiers, au contraire, de disciples fidèles qui la suivent depuis sa première leçon et éprouvent pour elle de la pitié et de l'admiration !...

Ce fut ensuite un exposé de divers nombres représentant des vitesses du même ordre que celle de la lumière, des vitesses d'un ordre moins élevé, des grandeurs égales au deux-millième de celle de l'atome, des grandeurs, enfin, égales à celles de l'atome même.

Mais, comme si, soudain, elle pensait à celui qui l'a quittée, voici que sa parole se fait plus faible, le ton de ses phrases est comme inconsolé, leur rythme est dolent et plaintif...

Elle achève...

La voix s'élève légèrement, et, après un salut, Mme Sklodowska CURIE se retire, comme elle était venue, par la porte qu'ouvre devant elle l'huissier noir et taciturne, pendant que tout l'auditoire se lève pour la saluer, les jeunes gens à la chevelure abondante, les vieillards chauves ou grisonnants, les dames et les jeunes filles dont les chapeaux ont des airs de crinière éparse: des applaudissements et le public s'en va dans la lumière crue qui, maintenant, entre à flots par les larges baies dont un mécanisme électrique a relevé les rideaux sombres.

Tout ce monde de vibrations mystérieuses, que la voix d'une femme a évoqué des obscurités profondes de la matière et qu'elle a fait passer comme en un songe devant nous, s'évanouit d'un coup devant la réalité brutale de la lumière et de la vie qui, par ses mille rumeurs, monte en grondant de la grande ville à travers les fenêtres ouvertes...

Je descends vers la chaire et m'adressant à un des assistants qui était demeuré dans la salle: « Voulez-vous faire savoir à Mme CURIE qu'un professeur italien désire lui présenter ses hommages? »

Il s'éloigne et revient au bout de quelques minutes: « Venez, Monsieur ». Je le suis, et me voici dans un petit salon où Mme CURIE, les mains encore souillées de craie, était assise et, immobile, me regardait venir, de ses grands yeux tristes et profonds.

Quelques phrases auxquelles elle répond brièvement; puis, croyant lui être agréable, je lui demande si elle peut me communiquer quelqu'une de ses recherches récentes: mais elle m'interrompt: « Excusez-moi, je suis si lasse... les leçons théoriques me fatiguent beaucoup plus que les leçons expérimentales...

— Certes, une heure et demie de calcul, lui dis-je, est loin d'être chose divertissante, mais vos cours sont-ils toujours aussi longs?

— Oh! oui, à la Sorbonne, tous les Professeurs font des leçons d'une heure et

Digitized by Google

demie: il n'est pas possible de venir de loin pour une heure seulement, et le public désire des leçons très longues pour compenser le temps qu'il perd en chemin... »

Pendant qu'elle parlait, je pensais qu'elle avait raison: la Grande Ville, par l'existence fiévreuse qu'elle impose et par sa soif inextinguible de tout voir et de tout connaître, exige des savants et des artistes une part de leur cerveau et de leur cœur, sans se demander si l'effort qu'elle exige d'eux ne les conduira pas un jour à la folie...

— Pourtant, Madame, en Italie, nous faisons généralement des leçons d'une heure, parfois même des leçons plus courtes, et je crois que nos élèves s'en montrent satisfaits.

Elle me regarde et sourit légèrement, puis la voilà qui me parle de l'Italie...

— Pourquoi ne venez-vous pas vous reposer dans quelque coin tranquille de notre pays, devant la mer bleue de Sorrente ou de Capri, sur nos côtes où l'air est d'une admirable limpidité et les couchers de soleil d'un rose exquis?

— Non, me dit-elle; j'ai deux enfants; il faudra bien que je les conduise à la mer, mais pas trop loin d'ici, en Bretagne ou à Nice... CARNEGIE m'avait invitée à aller en Amérique, une autre personne en Angleterre... mais non, je ne voyage plus...

Puis elle paraît s'assombrir, et nous parlons du radium, du polonium, de RAMSAY, de son millimètre cube de gaz, du poids atomique exact du mercure, du dédoublement des éléments dont les atomes se séparent brusquement sous l'influence des rayons du radium, comme si ces lointaines étoiles doubles qui, pendant des millions de siècles, ont gravité l'une autour de l'autre, se repoussaient soudain sous l'action d'une force inconnue...

Enfin, je me lève, et nous demeurons un instant, tristes, en face l'un de l'autre, sans avoir rien d'autre à nous dire, pensant à celui qui a disparu de façon si terrible et qui l'a laissée continuer seule à combattre, livrée comme une proie à la foule exigeante et cruelle, réclamant d'elle ces leçons qui l'énervent, hérissées d'intégrales et de différentielles. Je voyais se dessiner en même temps que cette figure pâle et douloureuse d'autres figures de femmes que je me représentais dans ces tristes salles de la Sorbonne, dans ces laboratoires exigus, dans ces corridors longs et déserts, des jeunesses splendides et épanouies, des âmes indomptées, des vieillesses tenaces et toujours avides d'émotions: tout un monde violemment surgi de la nature et qui cheminait avec nous à l'avant-garde de la science, compagnes de travail admirables et infatigables, exemple et stimulant de notre vie...

Après quelques minutes pendant lesquelles elle rêvait les yeux ouverts et m'avait oublié, je lui serrai doucement la main et lui dis:

« Mais les fils, Madame, aident à vivre...

— Oui », me dit-elle tristement.

Et je m'en allai silencieux sur le tapis qui amortissait le bruit de mes pas, traversant à nouveau l'ample amphithéâtre maintenant inondé de lumière; je me retrouvai dans les rues de Paris, pleines de gens affairés, de voitures, d'automobiles, de trams, d'omnibus, baignées d'un clair soleil accrochant sa gaîté dorée aux arbres verts des boulevards: j'étais au sein du grouillement innombrable de la foule se hâtant vers des buts que j'ignore, et qui s'en allait vers l'obscurité ou vers la gloire. Une fureur insatiable de sentir, de jouir, de travailler, de vivre, l'entraînait à travers l'espace et le temps, sans autre répit que le bref repos de la mort, d'où elle renaîtra sous une forme différente pour suivre, qu'elle le veuille ou s'y refuse, le cycle éternel des transformations infinies... Et, pendant toute la soirée, et pendant de longs jours encore, dans les réunions de mes amis, dans mes visites à des laboratoires, dans les courses hâtives du retour, à travers les villes du Rhin, pleines de verdure et de fleurs, à Bonn, à Heidelberg, à Coblenz, à Bâle, sur le seuil de l'Italie, je me rappelais toujours, comme l'expression de la plus profonde douleur humaine, cette figure de femme qui a perdu plus que ne peuvent perdre les autres femmes, parce que personne ne pourra lui rendre jamais, ni à Elle ni à la Science, le génie merveilleux qui fut son compagnon et qui lui fut ravi, et qu'elle pleure, douloureuse, dolente, inconsolée...

(Traduit par FRANCIS MARRE)

Digitized by Google

Codex Alimentarius Néerlandais

Publié sur l'initiative du Congrès Néerlandais d'hygiène publique

(Traduction autorisée par la Commission du Codex)

PAR LE Dr A. J. J. VANDEVELDE,
Directeur du Laboratoire de la ville de Gand.

I. — LAIT.

Sous le nom de lait, on désigne le lait de la vache, sans soustraction ni addition; lait doux et lait entier sont synonymes de lait.

ANALYSE DU LAIT

Le lait dans lequel s'est formée une couche de crême bien caractérisée doit, avant l'analyse, être chauffé vers 40° C. et secoué à cette température, de manière à rendre la masse homogène.

A. — RECHERCHE PHYSIQUE ET CHIMIQUE.

1° *Détermination du poids spécifique.* — Se détermine jusqu'à la 4e décimale, à une température comprise entre 10 et 20°, et corrigée pour une température de 15°/15° C. On se sert d'un lactodensimètre gradué de 1,022 à 1,038, dont les traits de degrés sont distants d'environ 6 millim. La température se détermine au demi-degré et la correction se fait suivant une table de correction. Le contrôle du lactodensimètre se fait de temps en temps, à la température de 15° C. au moyen d'une solution diluée de bichromate de potassium, dont la densité se détermine à 15° C. au picnomètre. On ne peut déterminer la densité du lait qu'au moins trois heures après la traite, et jamais quand le lait liquide est en décomposition ou quand le degré d'acidité est supérieur à 9,0.

2° *Dosage de la graisse.* — Pour le lait non homogénéisé, on emploie la méthode acidobutyrométrique de GERBER, la méthode de RŒSE-GOTTLIEB, la méthode de SMETHAM, la méthode de SCHMID et BONDZIJNSKI et la méthode par extraction. Pour le lait homogénéisé, on peut employer les méthodes précédentes à l'exclusion de la méthode par extraction ; si on emploie la méthode de GERBER, il faut centrifuger au moins 12 minutes dans une centrifuge chauffée.

a. *Méthode acidobutyrimétrique de* GERBER. Voir les instructions des appareils. Le résultat est exprimé jusqu'en 0,05 %.

b. *Méthode de* RŒSE-GOTTLIEB. On introduit dans un tube gradué successivement 9,7 cc. (10 gr.) de lait, 2 cc. d'une solution ammoniacale à 10 %, 10 cc. d'alcool à 90 %, 25 cc. d'éther et 25 cc. d'éther de pétrole bouillant en dessous de 60° C. On mélange en penchant le tube après chaque addition et on secoue vivement le mélange quand il est complet. Après une heure de repos, on mesure le volume de l'éther, on en introduit 30 cc. dans un vase taré, évapore l'éther, pèse le résidu après avoir séché à 100° C. On calcule le résultat jusqu'en 0,01 %. (Voir *Z. anal. Chem., 1893*, 252, et *Z. Unters. Nahrungs-Mittel, 1905, 9*, 531.)

c. *Méthode de* SMETHAM. On chauffe 9,7 cc. (10 gr.) de lait jusqu'à dissolution complète de l'albumine, avec 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré de densité 1,19 ; après refroidissement jusque vers 30° C. le mélange est introduit dans un perforateur d'après VAN LEDDEN HULSEBOSCH ou d'après BAAS-BOSMANN ; (*Pharm. Weekblad, 1905*, 235, fig. 1), la poire doit contenir environ 100 cc. On rince d'abord le flacon où on a chauffé le lait 2 à 3 fois avec de l'eau tiède, jusqu'à ce que la poire soit remplie à la moitié, et puis on rince avec de l'éther jusqu'à ce que le liquide s'écoule de la poire jusque dans le flacon à extraction. Après deux heures d'extraction, l'éther est distillé du flacon à extraction, le résidu est chauffé à 100° C. et puis pesé. Le poids trouvé en décigr. donne le pour-

Digitized by Google

centage de graisse dans le lait. (Voir *Ch. Ztg. Repert., 1892, 91; Analyst, 1892, 17, 44.*)

c. *Méthode par extraction.* — Une quantité pesée de lait, environ 10 gr., est desséchée à 100° C. en présence d'une quantité double de sable de mer lavé et calciné, de gypse, de poudre de pierre ponce ou d'une substance analogue, ou aussi en présence d'un fragment de papier spécial dégraissé. On extrait le résidu d'évaporation au moins pendant six heures au moyen d'éther sec dans l'extracteur de SOXHLET et en exprime le résultat en 0,01 %.

3° *Détermination du résidu d'évaporation.* — *a.* On introduit un poids déterminé de lait (environ 5 gr.) dans une quantité au moins quintuple de sable de mer ou de poudre de pierre ponce lavés et calcinés, d'ouate ou d'une substance analogue, le tout taré au besoin en même temps qu'une petite baguette de verre servant à agiter de temps en temps. Après avoir desséché pendant deux heures au bain-marie, on dessèche pendant une demi-heure dans une étuve à 105° C. On pèse avant et après dessiccation à l'étuve, et la différence entre les deux poids ne peut dépasser 2 milligr. L'opération faite en double ne peut donner de différences supérieures à 1 milligr.

b. Le résidu d'évaporation peut être déterminé approximativement au moyen de la formule :

$$D = 1{,}17\ V + 2{,}6\frac{100\ (S-1)}{S}$$

dans laquelle D = résidu en %, V = quantité de graisse en %, et S = densité à 15°C. La formule peut aussi s'écrire D = A + B, dans laquelle A et B donnent directement les valeurs calculées, réunies en tableaux pour des valeurs connues de V et S.

4° *Essai à l'alcool.* — On mélange le lait avec un volume égal d'alcool à 70 % neutre; on secoue pendant une minute, puis on constate si le lait est fluide ou partiellement coagulé.

5° *Détermination du degré d'acidité.* — Le degré d'acidité est la quantité de cc. de liqueur N/4 nécessaire à neutraliser 100 cc. de lait. La détermination se fait sur 50 cc. de lait auxquels on ajoute 2 cc. de solution alcoolique de phénolphtaléine, neutralisée immédiatement avant l'essai; on titre jusqu'au rouge faible au moyen de soude N/4. On note la réaction en comparant avec le même lait auquel on a ajouté 2 cc. de la solution de phénolphtaléine.

6° *Détermination du coefficient de catalase.* — Ce coefficient est le nombre de cc. d'oxygène que dégagent 10 cc. de lait aux dépens d'un excès d'eau oxygénée, dans les conditions suivantes: un flacon contenant 10 cc. de lait et 5 cc. d'eau oxygénée neutre à 0,5 %, est maintenu pendant 6 heures à 35° C., de manière à récolter le gaz que l'on mesure après refroidissement à 15° C. (KONING, *Pharm. Weekblad, 1905,* 740; LAM, *Verslagen Keuringsdienst Rotterdam, 1905.*)

7° *Détermination de la densité du sérum.* — On conserve 200 cc. de lait dans un flacon bien bouché à 35° C. jusqu'à ce que le sérum soit séparé à l'état limpide; on prend la densité à 15/15° C. jusqu'à la 4e décimale.

8° *Détermination de l'indice de réfraction du sérum.* — On opère sur le sérum obtenu comme en 7°, ou en traitant 50 cc. de lait par 1 cc. d'acide acétique à 20 %, maintenu pendant 5 minutes à 65-70° C. On opère à la lumière du sodium entre 15 et 20° C., et on ramène la lecture à 17°5 C. en ajoutant ou en diminuant de 0,00012 pour chaque degré au-dessus ou en-dessous de 17°5 C.

9° *Détermination du pouvoir rotatoire.* — On entend par là la déviation en degrés polarimétriques, à la lumière du sodium et au moyen d'un tube de 20 centim. contenant un liquide préparé comme suit: 50 cc. de lait sont additionnés de 5 cc. d'une solution de trois parties d'acide trichloroacétique et d'une partie d'eau; on secoue de temps en temps pendant une demi-heure, ou moins, si le liquide est limpide, on filtre au travers d'un filtre sec, on rejette les 5 premiers cc. qui passent, et on opère de préférence dans des tubes de 4 à 6 décim.

10° *Détermination du point de congélation.* — On introduit une éprouvette d'un diamètre de 3 cm. environ, contenant 50 cc. de lait écrémé, dans de l'eau glacée jusqu'à ce que le lait ait pris la température de l'eau ambiante; en agitant

Digitized by Google

sans cesse, on introduit l'éprouvette dans un mélange réfrigérant jusqu'à congélation. Le lait congelé est ensuite doucement chauffé au moyen de la main jusqu'à ce qu'il se soit presque complètement liquéfié, et puis on le place, après l'avoir entouré d'un manchon d'air, dans un mélange réfrigérant. On agite continuellement et on note la température qui se maintient constante au moins pendant une minute. On utilise un thermomètre gradué en 1/100 de degrés, dont on détermine exactement le zéro au moyen d'eau distillée exempte d'air. On exprime le point de congélation en degrés CELSIUS.

11° *Dosage des cendres* (sulfatées). — On évapore 10 gr. de lait, après ajouté d'un léger excès d'acide sulfurique étendu, puis on calcine; on imprègne les cendres d'un peu de carbonate d'ammonium,on calcine et on repèse jusqu'à poids constant.

12° *Réaction des nitrates*. — On peut employer le sérum préparé comme il est dit en 7°, ou bien le préparer en mélangeant 10 cc. de lait et 0,1 cc. d'une solution de chlorure de calcium à 20 % et exempte de nitrate; on maintient 10 minutes à 50° C. On introduit alors prudemment 1/2 cc. de liquide dans une capsule en porcelaine blanche contenant 2 cc. d'une solution de 1/2 gr. de diphénylamine dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré, auquel on a ajouté 20 cc. d'eau. La présence de nitrates est signalée par une tache bleue, se produisant au bout de quelques minutes, et se répandant dans tout le liquide, quand on incline la capsule.

13° *Dosage du chlore*. — On introduit dans un flacon jaugé de 100 cc., 50 cc. de lait, puis 15 cc. d'acide nitrique à 20 %, puis 25 cc. d'une solution N/10 de nitrate d'argent; on ramène alors le volume à 100 cc. On secoue, filtre et dans 47 cc. de filtrat on dose l'excès de nitrate d'argent avec du sulfocyanate N/10 en présence d'un cc. d'une solution saturée de sulfate ferri-ammonique. On multiplie par 2 le nombre de cc. employés de sulfocyanate, retranche ce produit de 25, et multiplie le reste par 7,09, ce qui donne le nombre de milligr. de chlore dans 100 cc. de lait.

14° *Recherche des impuretés insolubles*. — On introduit un demi-litre de lait dans une éprouvette cylindrique d'environ 9 cc., de verre bien incolore, et à fond plat. Un lait propre ne donne pas de dépôt au bout de deux heures et ne forme pas de zone brunâtre. La nature du dépôt est déterminée au moyen du microscope. Après 12 heures de repos, ou bien de suite après centrifugation, on sépare par siphonage le précipité en enlevant le lait surnageant. Le précipité est introduit dans environ 50 cc. d'eau contenant quelques gouttes d'une solution ammoniacale aqueuse à 10 %. On centrifuge, enlève le liquide par siphonage, et on renouvelle le traitement jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide.

Le traitement microscopique doit surtout porter sur les globules de sang et de pus, les poils, les cellules végétales que l'on rencontre dans les excréments de la vache.

15° *Recherche des substances antiseptiques*. — Un essai préliminaire consiste à mêler 100 cc. de lait et 1 cc. de lait battu acide, et à conserver le mélange à 35° C. Si, au bout de 24 heures, il ne s'est pas produit de coagulation, notamment si le degré d'acidité n'a pas augmenté, on peut admettre la présence d'antiseptiques.

a. *Acide borique et borates*. On alcalinise 20 cc. de lait avec du lait de chaux, puis on calcine. On acidifie les cendres avec de l'acide chlorhydrique et on introduit dans le mélange du papier de curcuma. Une coloration rouge brun, surtout visible à sec, passant au vert noirâtre, par l'ammoniaque, indique la présence d'acide borique.

b. *Nitrates*. Voir le § 12.

c. *Carbonate et bicarbonate de sodium*. Dans ce cas, le lait peut être alcalin; quand on dilue le lait avec 5 fois son volume d'eau, chauffe, précipite avec un peu d'alcool, filtre, et évapore le filtrat jusqu'à la moitié de son volume, on peut déterminer la quantité de carbonate ajoutée par un dosage de sodium et d'anhydride carbonique, sachant que la teneur normale d'anhydride carbonique des cendres est au maximum 2 %.

d. *Aldéhyde formique*. L'essai préliminaire consiste à mêler 5 cc. de lait avec 5 cc. d'acide sulfurique pur et concentré, auquel on a ajouté 2 gouttes d'une solu-

Digitized by Google

tion de chlorure ferrique. En présence d'une petite quantité de formaldéhyde il se produit à la limite entre l'acide et le lait une zone rouge violette. On peut aussi faire l'essai suivant: 2 à 3 cc. de lait sont chauffés avec un volume égal d'acide chlorhydrique concentré (de densité 1,19) et un petit cristal de vanilline; en présence d'aldéhyde formique le liquide devient jaune, en l'absence d'aldéhyde formique le liquide est rouge violacé.

Quand l'essai préliminaire a établi la présence de formol, on opère alors comme suit:

On distille 100 cc. dans un ballon de 500 cc. de manière à récolter environ 25 cc., en opérant prudemment de manière à éviter que la mousse ne passe dans le réfrigérant; 10 cc. de distillat additionnés d'une goutte de solution aqueuse étendue de phénol, donnent une zone rouge violette, quand on verse sur de l'acide sulfurique, en évitant le mélange des liquides.

Quand on chauffe une goutte de distillat avec une goutte d'ammoniaque sur un verre de montre, on obtient les cristaux de l'hexaméthylènetétramine, à identifier par examen microscopique sous forme de sels doubles avec le chlorure mercurique, l'acide molybdique, l'iodure mercuripotassique (ROMIJN, *Tijdschrift Pharm., 1895*, 169; *Z. anal. Chem., 1897*, 18).

Quand on mélange 10 cc. de distillat avec 0,1 cc. d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent obtenue en dissolvant 1 gr. de nitrate d'argent dans 30 cc. d'eau, en ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à dissolution du précipité formé, et amenant le volume à 50 cc., il se produit un trouble noirâtre.

Dans le dosage de la graisse par les méthodes de GERBER, de SCHMID-BONDZIJNSKI ou de SMETHAM, il se produit souvent une coloration jaune safran ou rouge des solutions acides.

e. *Acide salicylique*. On extrait le sérum de 50 cc. de lait avec un volume égal d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en présence d'un peu de poudre de gomme adragante; on secoue, sépare la couche éthérée, distille l'éther, dissout le résidu dans de l'eau et ajoute un peu de solution de chlorure ferrique. Une coloration violette indique l'acide salicylique.

f. *Acide benzoïque*. On évapore 300 à 500 cc. de lait avec un léger excès d'eau de baryte jusqu'à consistance sirupeuse, en présence de sable, et on sèche. Le résidu transformé en poudre est acidifié par de l'acide sulfurique, puis extrait à plusieurs reprises par de l'alcool; on réunit les liquides, neutralise le tout et distille l'alcool. Le résidu est acidulé par de l'acide sulfurique et extrait par l'éther; on traite ensuite cet extrait par de l'eau, et la solution aqueuse par de l'acétate de soude et du chlorure ferrique neutre. Une coloration rouge chair indique la présence de l'acide benzoïque.

g. *Fluorures*. On alcalinise 100 cc. de lait par de l'eau de chaux et évapore à sec dans une capsule de platine; le résidu est chauffé après addition d'un peu de carbonate de sodium et puis extrait par l'acide acétique. La portion insoluble est, après élimination de l'eau, amenée sur un verre porte-objet avec une goutte d'acide chlorhydrique, un peu de silice pure et d'acétate de sodium. En présence d'un composé fluoré on peut observer les cristaux caractéristiques roses de fluosilicate de sodium.

On peut aussi alcaliniser 100 cc. de lait avec de la soude, puis ajouter un excès de solution de chlorure de calcium et faire bouillir pendant 5 minutes. Le précipité est filtré, lavé avec un peu d'eau, desséché et calciné sans filtre. Les cendres sont recouvertes de 2 cc. d'acide sulfurique dans un petit creuset de plomb ou de platine; on place sur le creuset un verre de montre recouvert à la surface inférieure d'un mastic dans lequel on a fait un trait d'un cm. de longueur. On maintient pendant 12 heures à la température ordinaire et puis on chauffe pendant une heure à l'ébullition de l'acide sulfurique. On recherche ensuite si le verre est attaqué à la partie dénudée du verre de montre.

h. *Eau oxygénée*. On mélange 10 cc. de lait avec quelques gouttes d'un solution fraîche d'iodure de potassium et d'empois, et éventuellement avec un peu d'une solution étendue de sulfate ferreux. Avec une teneur de plus de 4 milligr. d'eau oxygénée dans 100 cc. de lait, le liquide devient de gris à bleu. On peut aussi à 10 cc. de lait ajouter 0,5 cc. d'une solution de 1 gr. d'acide vanadique dans

Digitized by Google

100 gr. d'acide sulfurique étendu; l'eau oxygénée provoque une coloration rouge. La réaction est un peu moins sensible que la précédente.

16° *Dosage du lactose.* — a. *Méthode de* SCHOORL. 20 gr. de lait sont additionnés d'eau jusqu'à 250 cc.; de ce liquide on mélange 25 cc. avec: 1° 10 cc. d'une solution de sulfate de cuivre contenant, au litre, 69,278 gr.; 2° 10 cc. d'une solution alcaline de sel de SEIGNETTE, contenant au litre 346 gr. de tartrate double et 100 gr. de soude caustique, et, 3° 5 cc. d'eau. On chauffe pendant 2 minutes, on laisse refroidir, ajoute 10 cc. d'iodure de potassium à 20 %, puis 10 cc. d'acide sulfurique à 25 %, et on titre immédiatement avec de l'hyposulfite N/10. A la fin du titrage, on emploie l'empois d'amidon comme indicateur. (*Tijdschr. Pharm., 1899,* 209.)

b. *Méthode de* RITTHAUSEN. Voir FRESENIUS, *Quantitative Analyse,* 6e édition, vol. 2, p. 601.

17° *Dosage des albuminoïdes.* — Pour le dosage des albuminoïdes totaux on opère sur 20 gr. de lait par la méthode KJELDAHL, en multipliant la teneur trouvée en azote par 6,37.

Pour le dosage de la caséine, on étend 20 gr. de lait avec de l'eau distillée jusqu'à 400 cc., puis on ajoute prudemment et en agitant de l'acide acétique étendu jusqu'à ce qu'il se produise un précipité; on fait ensuite passer, pendant une demi-heure, du gaz carbonique et on laisse déposer le précipité pendant 12 à 24 heures. Le liquide surnageant limpide est filtré par un filtre taré, le précipité recueilli avec de l'eau, lavé et desséché à 105° C. Le poids du précipité en gr., multiplié par 5 donne la teneur en caséine et en graisse. On défalque la teneur en graisse, ou bien on extrait la graisse par l'éther.

Le dosage de l'albumine s'effectue sur le filtrat de la caséine, par ébullition; on recueille le précipité sur un filtre taré, on lave, sèche à 105° C. et pèse. En multipliant par 5, on obtient la teneur en albumine dans 100 cc. de lait.

En soustrayant des albuminoïdes totaux la somme caséine + albumine, on obtient la teneur en albuminoïdes solubles.

B. — EXAMEN MICROSCOPIQUE.

On dépose une gouttelette de lait sur un porte-objet et sous un couvre-objet, et on examine sous un grossissement de 200 au moyen d'un oculaire micrométrique; on détermine ainsi le diamètre et le nombre des globules graisseux. Dans le lait écrémé, on ne trouve pas de grands globules (d'environ 10 μ et plus); dans le lait homogénéisé on trouve à part quelques petits amas de graisse, exclusivement des globules très petits et présentant entr'eux le même diamètre, environ 1 μ. D'autre part, on centrifuge 10 cc. de lait; on siphone prudemment le liquide, et on porte, au moyen d'une aiguille stérilisée ou d'une pipette sur des verres de microscopie; on fait une préparation pour rechercher les globules sanguins, une autre que l'on sèche à l'air ou à une douce chaleur, que l'on traite par l'éther, puis que l'on colore au moyen de fuchsine phénolique ou de bleu de méthylène. La préparation obtenue est examinée de préférence avec immersion dans l'huile, pour rechercher les streptococques et d'autres bactéries.

C. — EXAMEN BACTÉRIOLOGIQUE.

1° *Examen quantitatif.* — Le lait destiné à cet examen doit être, après l'échantillonnage effectué selon les règles, expédié au laboratoire aussi rapidement que possible, et au frais, de préférence dans de la glace.

On effectue les dilutions suivantes: *a*) 1 cc. de lait est allongé de 49 cc. de solution physiologique stérilisée de chlorure de sodium (0,7 %); le facteur de dilution est 50; *b*) 1 cc. de la dilution est allongé de 49 cc. de la solution physiologique; le facteur de dilution est 2.500.

De chacune de ces dilutions on introduit 0,1 cc. dans de la gélatine au sérum de lait et dans de la gélatine au sérum de lait et au tournesol; on coule en plaques; on laisse pendant 7 jours à 22° C. et on fait la numération des colonies, des colonies liquéfiantes, et on détermine les espèces. Pour ce dernier essai on

Digitized by Google

fait des préparations colorées et des cultures dans divers milieux. Le nombre des colonies est évalué par cc. de lait en indiquant la nature des milieux employés; le nombre des colonies liquéfiantes est évalué en pour cent par rapport au nombre total des colonies. On signale spécialement les bactéries sporulantes et les bactéries lactiques. Quand la numération se fait avant les sept jours, on en indique les causes en indiquant le nombre des colonies.

2° *Examen qualitatif.* — a. *Recherche des bacilles typhiques.* 100 cc. de lait sont dilués avec 2,5 litres d'eau stérilisée, et portés à 38-40° C. ; on introduit ensuite 5 cc. d'une solution à 10 % de chlorure de calcium, 10 gouttes d'ammoniaque et 20 cc. d'une solution saturée de phosphate de sodium. On laisse la précipitation se faire dans un entonnoir à robinet, on recueille le précipité sur de l'ouate stérilisée et au moyen d'un pinceau on étend un peu du précipité sur un milieu approprié. (Voir *Jaarverslay Amsterdamschen Gesundheidtsdienst, 1904,* 78.) Les colonies présentant les caractères des bactéries typhiques sont soumises aux réactions spécifiques.

b. *Recherche des bacilles de la tuberculose.* On centrifuge au moins 40 cc. de lait, et on siphonne le liquide de manière à laisser 2 cc. On dilue avec un double volume de la solution salée physiologique et on broye le mélange dans un mortier; puis on injecte, soit dans le tissu intermusculaire à la face interne de la cuisse, soit dans l'abdomen, deux cochons d'Inde d'un poids d'au moins 500 gr. On rase le poil et lave avec du sublimé à 1 o/oo à la place où se fait l'injection, et après l'injection on ferme la blessure et on la recouvre de collodion iodoformique. On pèse les animaux de cinq (ou six) en cinq (ou six) jours, et des résultats des pesées successives on peut établir si l'animal dépérit. Au bout de 3 semaines, pour l'un des animaux, au bout de 6 semaines pour l'autre, ou plus tôt en cas de mort, on examine, au point de vue des lésions tuberculeuses, les glandes inguinales, les organes de l'abdomen et du thorax. On fait des préparations colorées que l'on examine au microscope.

APPRÉCIATION DES RÉSULTATS OBTENUS

A. — Considérations générales.

Pour l'usage de l'homme, le lait ne peut avoir subi ni addition ni soustraction, doit provenir de vaches saines et nourries normalement, ayant vêlé au moins depuis 7 jours, et doit présenter les caractères suivants de qualité, d'état et de composition. Il doit présenter la valeur alimentaire du lait normal de la région et de l'époque; la qualité n'est pas normale quand l'un ou l'autre des éléments nutritifs est en quantité trop faible, ce qui provient généralement du mouillage ou de l'écrémage, mais qui peut, cependant, aussi se présenter à la fin de la période de l'étable, en avril, ou provenir d'une alimentation insuffisante, de certaines maladies, de la période de lactation, ou d'autres causes encore inconnues. Un lait falsifié est un lait qui contient au sens du code pénal des éléments étrangers, il est nécessairement de qualité anormale, de même qu'un lait écrémé totalement ou partiellement, ainsi qu'un lait dont la composition diffère notablement de celle d'un lait normal établie par un grand nombre d'essais dans des conditions déterminées.

On doit, en Hollande, considérer comme lait de qualité insuffisante, un lait qui contient moins de 8 % d'extrait dégraissé, ou dont le point de congélation se trouve plus rapproché de zéro que — 0°54 C., ou dont la teneur centésimale en graisse comporte 24 % d'un extrait dégraissé d'au moins 8 %, 23,5 % de 8,2 %, 23,0 % de 8,4 % et 22,5 % de 8,5 %. Quand la teneur en graisse de l'extrait dégraissé est inférieure à 22,5 %, le lait est toujours de qualité insuffisante.

On peut aussi rencontrer un état de qualité insuffisante à la suite de certaines modifications qui se produisent dans le produit de sécrétion, soit dans la mamelle, soit après la traite : des microorganismes, des modifications maladives ou anormales des tissus des glandes, des souillures par des substances qui donnent au lait des propriétés désagréables ou nuisibles.

L'état anormal et défectueux se produit: *a*) par la végétation exagérée des

Digitized by Google

bactéries normales du lait; on s'aperçoit notamment par l'essai à l'alcool, ou par l'ébullition, ainsi que par l'élévation du degré d'acidité au-dessus de 9, ou du coefficient de catalase au-dessus de 3, ou du nombre des colonies au-dessus de 1.000.000 par cc.; — *b*) par la présence de microorganismes étrangers au lait de vaches saines, et pathogènes pour l'homme; — *c*) par la présence de matières contaminantes de l'une ou l'autre maladie infectieuse, ce qui s'indique souvent, ainsi que les défauts signalés en *b*) par un coefficient élevé de catalase, un point de congélation fortement négatif, des indices de réfraction ou de rotation anormaux; — *d*) par la présence d'éléments morphologiques en quantité un peu abondante: pus, sang, cellules épithéliales, colostrum, ce qui se constate au microscope, et aussi, pour le colostrum, par l'essai à l'alcool ou par ébullition, et pour le sang et le pus par un coefficient élevé de catalase; — *e*) par la présence dans le lait de substances étrangères, matières provenant, par exemple, de l'alimentation, de la médicamentation ou du milieu ambiant où se conserve le lait, colorants soit artificiels, soit formés par des bactéries, ce qui se reconnaît à l'examen organoleptique et par la recherche chimique; — *f*) par la présence de matières de souillure, comme les excréments qui s'y introduisent pendant la traite, de la poussière, du sable, etc., qui y tombent pendant les manipulations et le transport; — *g*) par la présence de substances antiseptiques.

De plus le lait se trouve dans un état défectueux quand il présente une ou plusieurs des propriétés suivantes :

1. Couleur, odeur, saveur ou consistance anormales.
2. Point de congélation plus bas que — 0°58 C.
3. Coagulation à l'ébullition ou par l'alcool.
4. Acidité plus élevée que 9 et plus basse que 5.
5. Coefficient de catalase supérieur à 3.
6. Nombre de bactéries supérieur à 1.000.000 au cc.
7. Degré d'impuretés non conforme au § 14.
8. Présence de globules sanguins, de streptocoques en quantité appréciable, de bactéries pathogènes et d'éléments étrangers.

Dans l'appréciation du lait vendu sous une garantie spéciale, ou comme produit spécial, par exemple comme aliment pour nourrissons et pour malades, il faut exiger que la teneur centésimale en graisse ne soit pas inférieure à 3, que l'acidité ne soit pas supérieure à 8, que le nombre des bactéries ne dépasse par 100.000 au cc. et que le coefficient de catalase ne soit pas plus élevé que 2.

Dans les cas spéciaux, dans lesquels les méthodes indiquées ne sont pas applicables, il faut laisser à l'expert le soin d'apprécier; dans ces cas, l'expert pourra se rapporter aux indications suivantes :

a) Pour la recherche sommaire de la composition normale, on peut opérer d'après les méthodes A1 et 2a et on calcule le résidu sec d'après A3b. Dans le cas où l'on suppose l'écrémage on peut opérer suivant A3a, et dans le cas où l'on suppose le mouillage suivant A5, 7 à 13. Ces méthodes peuvent servir à rechercher la falsification.

b) Pour établir l'état de défectuosité on se borne dans l'essai sommaire à faire les recherches A, 4, 5, 6, 9, 10 et 14, à compléter par l'examen microscopique et bactériologique, ainsi que par la recherche suivant A15.

c) Pour la recherche au point de vue hygiénique on effectue les essais A, 1, 2a, 4, 5, 6, 9, 12, 14, 15, B, C1 et au besoin C2.

d) Pour rechercher la valeur alimentaire on opère suivant A1 et 2a, et dans les cas spéciaux suivant A16 et 17. Dans le contrôle régulier du lait destiné à l'alimentation de l'homme, on opère toujours suivant A, 1, 2a, 5, 6 et 14, en étendant la recherche selon les besoins.

B. — Recherche de la falsification.

Une addition d'eau est constatée par un point de congélation supérieur à — 0,54° C.; en général on trouve:

Une densité trop faible du lait et du sérum;

Une trop faible teneur en extrait dégraissé;

Digitized by Google

Un chiffre d'acidité bas;
Un indice de réfraction peu élevé;
Un indice de rotation faible;
Une teneur faible de cendres;
Une teneur faible de chlore.

Quand on ajoute une eau défectueuse, la teneur en chlore est souvent trop élevée et la réaction des nitrates est positive. Cette dernière réaction est trop sensible pour permettre à elle seule de conclure au mouillage.

A la suite d'addition de lait écrémé, ou de l'écrémage, la teneur en graisse et en extrait est diminuée.

On peut calculer l'importance du mouillage ou de l'écrémage quand on connaît la composition du lait non falsifié; on peut aussi utiliser les données de composition du lait d'étable ou de prairie, en tenant compte des conditions suivantes:

1° Etablir cette composition aussi rapidement que possible et dans aucun cas après plus de 3 jours, au même moment de la journée;

2° Faire la traite aux mêmes vaches que celles dont provient le lait défectueux;

3° Traire au moment habituel et dans les mêmes conditions;

4° Traire les vaches à fond;

5° S'assurer que les récipients employés étaient parfaitement vides.

Le lait obtenu est mêlé dans un seul récipient, ou bien maintenu séparé dans plusieurs récipients; dans le premier cas on prélève un seul échantillon, dans le second cas on prélève autant d'échantillons qu'il y a de récipients. On note le nom du propriétaire, la date et l'heure de l'échantillonnage, la quantité du lait du récipient, le nombre des vaches qui ont fourni le lait, le nom de celui qui a prélevé les échantillons et éventuellement l'ordre de la traite. On note enfin le nombre des vaches de l'étable ou de la prairie, le nombre des vaches signalées comme ayant fourni le lait défectueux, le nombre de traites, le mode d'alimentation, la race, l'état de santé des vaches, la période de lactation, et la quantité totale de lait.

Les échantillons sont refroidis aussi rapidement que possible jusqu'à 15° C., additionnés éventuellement de bichromate de potassium (1 gr. par litre) ou de formaldéhyde (1 cc. par litre) et expédiés au laboratoire.

C. — Evaluation du degré de falsification.

1° *Formules pour calculer le mouillage.* — Par comparaison avec l'échantillon de l'étable, on emploie les formules:

$$W = 2(T^1 - T) \times 100$$

dans laquelle T = le point de congélation de l'échantillon de l'étable en degrés C., T^1 = ce point pour le lait falsifié, W = la quantité d'eau ajoutée à 100 parties de lait.

Ou :

$$W = \frac{100\ (d - d^1)}{d}$$

dans laquelle d = la teneur en extrait dégraissé de l'échantillon de l'étable, d^1 = cette teneur pour le lait défectueux et W = la quantité d'eau ajoutée à 100 parties de lait. Si le lait ne contient pas de matières étrangères pouvant rendre anormal le point de congélation, et si l'acidité est normale, la formule donne un résultat exact.

Par comparaison avec du lait de composition moyenne et en l'absence de substances rendant anormal le point de congélation, on emploie la première formule dans laquelle T = — 0,56° C.; si le lait renferme des substances de ce genre, on emploie la deuxième formule dans laquelle d = 8,5.

2° *Formules pour calculer le degré d'écrémage.* — Dans le cas d'écrémage simple, on emploie la formule:

$$Vo = 10(SV - S^1V^1) \text{ gr.}$$

Digitized by Google

dans laquelle S = densité de l'échantillon de l'étable, V = la teneur centésimale en graisse, S^1 et V^1 les quantités correspondantes pour le lait défectueux, et Vo = la quantité de graisse enlevée à un litre de lait.

Dans le cas d'addition de lait écrémé, on emploie la formule $Tv = \frac{100\,(V-V^1)}{V^1-Vt}$. dans laquelle V et V^1 ont les mêmes significations que dans la formule précédente, Vt = la teneur centésimale en graisse du lait écrémé employé et Tv = la quantité de ce lait ajoutée à 100 parties de lait.

3° *Formules pour calculer le mouillage et l'écrémage.* — On calcule d'abord la quantité d'eau ajoutée, et puis la quantité de graisse correspondant à ce mélange; on calcule ensuite l'écrémage en donnant à V la valeur trouvée pour la quantité de graisse du mélange.

D. — Données concernant la composition du lait.

En Hollande le lait normal, mélangé, c'est-à-dire provenant de plusieurs vaches, et n'ayant subi ni addition ni soustraction, présente en général les caractères suivants:

Densité à 15° C.: 1,029 à 1,033; en moyenne: 1,0315;
Teneur en graisse: 2,8 % à 3,8 %; en moyenne: plus de 3 %;
Extrait dégraissé: 8 à 9 %; en moyenn: 8,5 %;
Teneur centésimale en graisse dans l'extrait: 26 à 30 %; en moyenne: 28 %;
Coefficient d'acidité: 6 à 8; en moyenne: 6,6;
Coefficient de catalase: 0,5 à 2,0;
Densité du sérum à 15° C.: 1,027-1,030, en moyenne: 1,028;
Indice de réfraction: 1,3429 à 1,3439 à 17°5 C.;
Pouvoir rotatoire: 5°0 à 5°5; en moyenne: 5°2;
Point de congélation: — 0,55 à — 0,57° C.; en moyenne: — 0,56;
Cendres sulfatées: 0,80 à 0,90 %; en moyenne: 0,84 %;
Chlore: 100 à 130 milligr. dans 100 cc.;
Lactose: environ 5 %;
Albuminoïdes totaux: environ 3,2 % ;
Caséine: 2,5 à 3,0 %; en moyenne: 2,8 %;
Albumine: 0,3 à 0,6 %; en moyenne: 0,4 %.

II. — LAIT ECREME.

Le lait écrémé est le produit pauvre en graisse obtenu par écrémage total ou partiel du lait; le lait écrémé mécaniquement est le lait centrifugé.

Méthodes d'analyse. — Les méthodes d'analyse du lait centrifugé sont les mêmes que celles que l'on emploie pour le lait. La densité déterminée pour des températures autres que 15° C. est réduite à 15° C. à l'aide d'un tableau spécial de correction.

Dans le dosage de la graisse selon Gerber, on peut, avec avantage, se servir des butyromètres de précision, et l'on doit plusieurs fois centrifuger et chauffer; quand on emploie des centrifuges susceptibles d'être chauffés on centrifuge pendant 6 à 8 minutes. La méthode par extraction donne des résultats trop faibles et ne peut être utilisée.

Appréciation. — Le lait écrémé destiné à l'alimentation humaine doit provenir de lait normal, doit avoir une composition normale et se trouver dans un état normal. Le lait écrémé est défectueux quand la teneur en extrait dégraissé est inférieure à 8 % et quand le point de congélation est supérieur à — 0°54 C.

L'état est défectueux dans les mêmes cas que pour le lait entier. Il faut conclure à une addition d'eau quand le point de congélation est plus près de zéro que — 0°54 C. L'importance du mouillage est calculée comme pour le lait.

Données concernant la composition du lait écrémé. — Ces données sont les mêmes que pour le lait entier, à l'exception de la densité et de la teneur en graisse.

La densité du lait centrifugé est en moyenne 1,035, de 1,033 à 1,036; celle

Digitized by Google

du lait écrémé en moyenne de 1,033, de 1,032 à 1,035. La teneur en graisse du lait centrifugé descend à 0,05 %, et est en général de 0,1 à 0,3 %; pour le lait écrémé, cette teneur est de 0,5 à 1 %.

III. — CREME.

La crême est la partie grasse du lait, obtenue par écrémage ou centrifugation du lait.

Méthodes d'analyse. — Les méthodes d'analyse sont les mêmes que celles décrites pour le lait A2, 5, 8, 11, 12, 15, B, C, en remarquant que pour le dosage de la graisse d'après GERBER et d'après RŒSE-GOTTLIEB, la crême doit d'abord être mêlée à de l'eau dans le rapport d'une partie de crême pour 3 à 8 parties d'eau, selon la teneur en graisse. Dans la méthode de GERBER il faut, de préférence se servir des butyromètres ordinaires.

Appréciation. — La crême a une composition défectueuse quand elle ne contient pas plus de 20 % de graisse, elle est dans un état défectueux, notamment quand il s'agit de crême fraîche, quand elle ne présente pas les caractères signalés pour le lait, et quand il s'agit de crême acide, quand elle ne présente pas les caractères décrits pour le lait en 1,7 et 8.

Données concernant la composition de la crême. — Teneur en graisse pour la crême de barattage, au moins 40 %. Teneur en graisse pour la crême ordinaire: de 20 à 30 %.

IV. — LAIT BATTU.

Le lait battu est le produit pauvre en graisse, obtenu dans le barattage de la crême ou du lait, et plus ou moins acidifié par les ferments lactiques.

Le lait battu centrifugé acidifié se distingue du lait battu ordinaire par une teneur plus faible en graisse; il ne peut être vendu dans le commerce sous le nom de lait battu et doit donc porter un nom spécial.

Méthodes d'analyse. — Les méthodes d'analyse sont les mêmes que celles qui sont décrites pour le lait A2, 3a, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 16, 17a et C en tenant compte que, dans le dosage de la graisse par le procédé GERBER, il faut observer les prescriptions de l'analyse du lait écrémé. La méthode par extraction ne peut être employée, elle donne des résultats trop faibles.

Appréciation. — Le lait battu destiné à l'alimentation de l'homme doit avoir une composition normale et se trouver dans un état normal. La composition est défectueuse quand la teneur en extrait dégraissé est inférieure à 7,6 %, que l'indice de réfraction du sérum est inférieur à 1,3426 à 17°5 C., et que la teneur en graisse est inférieure à 0,3 %.

L'état est défectueux quand le degré d'acidité est supérieur à 40, ou que l'échantillon présente les propriétés considérées comme défectueuses pour le lait 1,7 et 8.

Données concernant la composition du lait battu. — Le lait battu, préparé sans addition d'eau, présente en général les propriétés suivantes:

Densité du sérum à 15°: de 1,025 à 1,030; en général: de 1,027 à 1,028;
Indice de réfraction: de 1,3429 à 1,3439 à 17°5 C.;
Extrait dégraissé: de 8 à 9 %; en moyenne: 8,5 %;
Pouvoir rotatoire: de 3°5 à 4°5;
Acidité: de 20 à 40.

La somme du pouvoir rotatoire et du pourcentage d'acide lactique calculé d'après le degré d'acidité, un degré valant 22,5 milligr. d'acide lactique, doit être 4,5 au minimum.

Teneur en graisse: de 0,3 à 1,0 %.

V. — LAITS CONDENSES.

On entend par lait condensé, lait écrémé condensé, etc., du lait, du lait écrémé, etc., évaporé généralement à basse température, à basse pression, avec ou sans addition de sucre ou de farine, jusque du 1/3 au 1/5 du volume primitif.

Digitized by Google

MÉTHODES D'ANALYSE.

1° *Lait entier ou écrémé condensé, préparé sans addition de saccharose.* — On mélange le produit dans un mortier de porcelaine et on pèse 333 gr. 3 que l'on étend à un litre. Si on n'a à sa disposition qu'une quantité moindre, on prépare une quantité diluée moindre, mais de manière à ce que la dilution soit la même.

Au moyen du liquide ainsi préparé, on dose:

La graisse dans 10 cc. d'après A2. On peut ainsi faire directement le dosage d'après la méthode de BERNTROP (*Tijdschrift toegepaste Scheikunde*, V, p. 1 ; *Z. angew. Ch.*, *1902*, p. 121);

Les albuminoïdes dans 20 cc., d'après KJELDAHL, A, 17;

Le lactose par polarisation, selon A9 ou A16;

Les cendres dans 10 cc. selon A, 11.

En multipliant les résultats par 3, on obtient les teneurs dans le lait condensé primitif.

La solution peut servir à rechercher les substances antiseptiques, en traitant environ 100 cc. par du lait battu et en abandonnant le mélange à l'étuve à 35° C. pendant 24 heures. Si après ce temps on ne constate pas de coagulation, il faut admettre la présence d'antiseptique que l'on recherche selon A15.

On calcine 25 gr. du lait condensé, en prenant les précautions nécessaires, et sans addition d'acide sulfurique; on traite les cendres par l'acide chlorhydrique, on évapore la solution acide au bain-marie, on dessèche une demi-heure à 105° C. et on traite de nouveau par l'acide chlorhydrique pour éliminer la silice. La solution sert à rechercher le plomb, le cuivre et le zinc.

La recherche bactériologique s'effectue sur deux prises d'un gr. que l'on introduit chacune dans 10 cc. de bouillon lactosé; après 24 heures de culture à 22° et à 37° C. on fait des cultures sur plaques.

2° *Lait entier ou écrémé condensé, préparé au moyen de saccharose.* — On fait de l'échantillon un mélange bien homogène en le triturant dans un mortier de porcelaine, et on dissout 333 gr. 3 dans l'eau de manière à obtenir un litre. Si la quantité n'est pas de 333 gr. 3, on dissout de manière à obtenir une solution de proportions identiques. Le liquide obtenu sert à doser:

1° La graisse dans 10 cc. d'après les méthodes de GERBER ou par extraction A2; on ne peut pas employer les méthodes de SMETHAM, ni de SCHMID et BONDZIJNSKI, parce que les produits de décomposition du saccharose, solubles dans l'éther, rendent le dosage inexact. On peut aussi doser directement la graisse dans le lait condensé selon BERNTROP;

2° Les substances albuminoïdes dans 20 cc. selon KJELDAHL, A17;

3° Les sucres; on emploie un nombre de cc. de la solution correspondant au poids normal du saccharimètre utilisé, soit 48 cc. 8 pour le saccharimètre de LAURENT, que l'on introduit dans un flacon jaugé de 200 cc., et que l'on remplit jusque vers 130 cc.; on ajoute ensuite pour chaque portion de 10 gr. de lait condensé 5 cc. d'une solution à 4 % d'acétate de cuivre et 0,5 cc. d'ammoniaque à 10 %. Au bout de 20 minutes on introduit dans le mélange de l'acide acétique jusqu'à ce que le liquide ait une réaction acide, puis de l'eau et un peu d'hydroxyde d'aluminium, on secoue, on remplit jusqu'au trait de jauge et on secoue. Puis on filtre et soumet le filtrat à la polarisation. Soit P^1 les degrés saccharimétriques observés à la température $t°$, C.

On chauffe ensuite 50 cc. du filtrat avec 5 cc. d'acide chlorhydrique à 28 %, pendant 10 minutes, dans un bain-marie de 68° C.; après refroidissement on polarise au tube de 22 cc. Soit P^2 les degrés saccharimétriques observés à la température t^2 C., pour cette seconde lecture.

Ensuite on détermine le pouvoir réducteur du filtrat; soit R le poids exprimé en glucose dans 100 gr. de lait. Si I indique le pourcentage de sucre inverti, S le pourcentage de saccharose, et L le pourcentage du lactose, on calcule ces valeurs au moyen des formules suivantes:

Digitized by Google

$$\left(\frac{\left(-44 + \frac{1}{2}t^1\right)}{100} \times \frac{1}{1,05}\right) + 0,8\,L + S = 2P^1$$

$$\left(\frac{\left(-44 + \frac{1}{2}t^2\right)}{100} \times \frac{1}{1,05}\right) + 0,8\,L + \frac{\left(-44 + \frac{1}{2}t^2\right)}{100} S = 2P^2$$

$$I + 0,68\,L = R.$$

De la teneur en saccharose calculée on retranche 0,3 % comme correction du volume du précipité.

Quand on fait la lecture en degrés polarimétriques et pour une concentration quelconque, on emploie les formules suivantes:

$$aI + 1,05\,L + 1,33\,S = P^1 \times \frac{100}{c}$$

$$aI + 1,05\,L + aS \times 1,05 = P^2 \times \frac{100}{c}$$

$$1,891 + 1,38\,L = K^1$$

dans laquelle a = une valeur négative donnée pour diverses températures dans le tableau suivant :

Pour 10—11.	12—13	14—15	16 - 17	18	19—20° C.
La valeur de *a* est −0,45	−0,44	−0,43	−0,42	−0,41	−0,40

K^1 = le poids en gr. du cuivre réduit par 100 gr. de lait condensé, C = le poids en gr. du lait condensé dans 100 cc. de solution.

4° Les cendres se dosent sur 10 cc. suivant A, 11. Le résultat est exprimé par rapport au lait condensé en multipliant par 3.

La recherche des substances antiseptiques, des métaux nuisibles et la recherche bactériologique se font comme pour le lait condensé ordinaire.

3° *Lait battu condensé, préparé avec ou sans sucre.* — Ce lait est examiné comme le lait condensé; on détermine en plus le degré d'acidité selon A5.

4° *Lait battu condensé, préparé avec du sucre et de la farine.* — L'examen se fait comme pour le lait condensé sans saccharose en dosant le degré d'acidité selon A5; en outre, on fait le dosage des hydrates de carbone solubles dans l'eau froide, comme il suit. La solution préparée comme précédemment est employée en une quantité de 70 cc. environ, clarifiée par du kaolin et filtrée.

a) 25 cc. du filtrat sont évaporés à sec au bain-marie dans une capsule plate, le résidu est desséché au bain d'air pendant 2 heures à 105° C., et pesé. Après calcination on repèse. Soit *a* gr. la différence de poids.

b) 25 cc. du même filtrat sont évaporés et le résidu sert au dosage de l'azote d'après KJELDAHL. La teneur en azote multipliée par 6,25 donne la quantité *b* gr. d'albuminoïdes totaux.

La teneur en hydrates de carbone solubles du lait battu condensé est 12 (a—b).

Appréciation. — Les laits condensés ne doivent présenter aucun signe de fermentation quelconque; l'odeur et la saveur doivent être normales; il ne peut s'y trouver ni métaux nuisibles, ni antiseptiques. La présence de la fécule doit éventuellement être mentionnée sur l'étiquette, en quantité correspondant avec celle que l'analyse permet de retrouver, avec une latitude de 10 % en trop ou en moins.

La teneur en graisse doit être au moins de 80 % de la quantité des substances albuminoïdes.

(*A suivre.*)

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

Annuaire général et international de la photographie (16e année) ; par Roger AUBRY. Un volume in-8°. Prix : 6 fr. Lib. PLON-NOURRIT et Cie. Paris (1907).

L'édition 1907 de l' « Annuaire général et international de la Photographie » marque la seizième année d'existence et de succès de cette magistrale publication.

Ce splendide volume, illustré à profusion par l'héliogravure, la similigravure et la photocollographie, est dû à la collaboration des maîtres les plus autorisés de l'art et de la science photographique (50 collaborateurs).

Une fantaisie satirique du meilleur humour : « la Vocation de Chanikoff », ouvre la marche ; puis, l'on passe aux chapitres consacrés aux nouveautés parues depuis un an en ce qui concerne l' « Optique » et la « Chimie photographique » (E. WALLON et MATHET), la « Radiologie », la « Stéréologie » (A. BUGUET), la « Photographie des couleurs » (NIEWENGLOWSKI), le « Matériel photographique », (MARESCHAL), la « Jurisprudence » (SAUVEL), les « Expositions », les « Congrès » (COUSIN), etc.

La seconde partie présente, appuyées d'une abondante illustration, des études d'actualité sur « la Téléphotographie » (A. DA CUNHA), « le Portrait des astres » (L. RUDAUX), « la Houillère » (BOUY et MARISSIAUX), « les Vues cinématographiques (G. MÉLIÈS), « la Photographie nocturne » (E. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE), etc.

Enfin, comme tous les ans, un formulaire soigneusement établi met sous les yeux de l'amateur toutes les ressources de la technique photographique.

Puis viennent les listes mises à jour des 120 sociétés photographiques de France (noms et adresses de tous leurs membres) et la nomenclature et principaux renseignements concernant les sociétés et publications photographiques du monde entier.

L' « Annuaire général et international de la Photographie » est — on le voit — une véritable encyclopédie dont les 750 pages tiennent lieu d'une bibliothèque ! — X.

Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden, par Dr R. LUCION. Un vol. in-8 de 208 p. avec 181 fig. et 7 tableaux. Prix, 11 fr. 25. Halle, lib. Wilhelm KNAPP (1906).

Le présent volume, qui forme le tome XXIII de la série des « Monographien für angewandte Elektrochemie », est un recueil des brevets qui ont été pris au sujet de la décomposition électrolytique des chlorures alcalins avec des cathodes de métal liquide. L'auteur a fait pour cela un travail considérable dans toute la littérature scientifique. Il expose tout d'abord la théorie de l'électrolyse des chlorures alcalins avec une cathode de mercure et fait ressortir ensuite les difficultés pratiques du procédé (anodes, influence des impuretés contenues dans les sels, pertes en mercure, explosions, oxydation du mercure, corrosion du matériel, consommation d'énergie, inconvénients du chlore, décomposition du chlorure de potassium). Le chapitre III, le plus considérable du volume renferme la description par ordre alphabétique des divers brevets. L'auteur fait ensuite l'historique, puis étudie les frais de ce mode de travail en indiquant les différentes manières d'aborder cette question importante. Cette première partie est complétée par des tableaux de conductibilité des chlorures alcalins et des densités des solutions des mêmes corps.

La deuxième partie de l'ouvrage traite l'électrolyse des chlorures alcalins avec une cathode en métal à l'état liquide autre que le mercure, en conservant le même ordre d'exposition que plus haut, c'est-à-dire en examinant d'abord le côté théorique du procédé, les difficultés pratiques d'exploitation et les brevets pris à ce sujet.

Un dernier chapitre consigne et discute les résultats acquis dans cette voie.

Dr A. G.

Jahrbuch der Chemie, par Richard MEYER. Un vol. in-8° de 596 p. Brunswick, lib. VIEWEG & SOHN (1906).

Tous les ans paraît ce compte-rendu des progrès effectués dans le domaine de la chimie pure et dans celui de la chimie appliquée. Le volume que nous annonçons est le 15e de la collection, il a trait à l'année 1905. On y trouvera des analyses des travaux les plus importants concernant la chimie physique, la chimie minérale, la chimie organique, la chimie physiologique, la chimie pharmaceutique, la chimie des aliments, la chimie agricole, la métallurgie, les explosifs, la grande industrie chimique, la sucrerie et l'amidonnerie, les fermentations, les corps gras et les huiles minérales, les matières colorantes, les textiles, la tannerie et la photographie. Comme dans les années précédentes la rédaction de chaque chapitre a été confiée à un spécialiste.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

Recherches de Chimie photographique

PAR MM. AUGUSTE ET LOUIS LUMIERE,
Fabricants de plaques et papiers photographiques à Lyon

ET A. SEYEWETZ,
Sous-directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon

SUR LE DEVELOPPEMENT DES PLAQUES AUTOCHROMES.

La formule et la durée du développement que nous avons indiquées pour révéler l'image latente obtenue avec des plaques autochromes a été établie pour une température comprise entre 15 et 18° et pour une durée d'exposition normale.

Lorsque la température est inférieure à 16° ou supérieure à 18°, la durée de développement que nous avons fixée doit être modifiée, faute de quoi l'on obtient des images insuffisamment développées si l'on opère au-dessous de 15°, et trop développées si la température est supérieure à 18° [1]. D'autre part, la formule et la durée de développement adoptées, qui s'appliquent aux images normalement posées, donnent des résultats imparfaits avec des images sous-exposées ou sur-exposées.

Dans la présente étude, nous avons déterminé :

1° Quelles sont les modifications qu'il faut apporter dans la durée du développement pour une image normalement posée quand on fait varier la température du révélateur.

2° Quelles sont les formules de développement qui conviennent le mieux aux images sous-exposées ou sur-exposées à des degrés divers.

3° S'il y a une formule et une durée de développement qui, tout en donnant de bons résultats avec une image normalement posée, conviennent mieux pour les images sous-exposées ou sur-exposées que la formule normale.

I

Si l'on développe des plaques autochromes posées normalement en utilisant le révélateur dont nous avons indiqué la formule [2] à des températures variées, par exemple 10°, 15°, 20°, 25°, on constate qu'en adoptant pour ces mêmes températures une même durée de développement, soit 2 minutes 1/2, les images traitées au-dessous de 15° sont insuffisamment développées, tandis qu'au-dessus de cette température, les détails sont rongés dans les parties claires après l'inversion, et cela, d'autant plus que la température s'écarte davantage de 15 degrés.

Nous avons fait une série d'essais sur des plaques exposées pendant le même temps (durée d'exposition normale) et développées à une même température en faisant varier la durée du développement. On adoptait comme durée du développement normal, celle qui correspondait à l'image la meilleure.

D'après HOUDAILLE, on peut facilement déterminer les variations qu'entraînent dans la durée du développement les changements de température du révélateur en se conformant à la règle suivante :

1. Bien que nous prohibions l'emploi des températures supérieures à 18°, parce que au-dessus de cette température, on augmente les chances de décollement de la couche, nous indiquons néanmoins les modifications à apporter au développement pour des températures comprises entre 18 et 25°, dans le cas où la température ne pourrait être abaissée entre 15 et 18°.

2.

Solution A.	Alcool	100 cc.
	Acide pyrogallique	3 g.
Solution B.	Ammoniaque 22° B.	15 cc.
	Bromure de potassium	3 g.
	Eau	85 cc.

Prendre :
100 cc. d'eau
10 cc. Solution A.
10 » » B.

Digitized by Google

« Augmenter ou diminuer la durée de développement qui correspond à la température de 15° prise comme unité, de 5 % par degré d'écart. »

Nous avons essayé d'appliquer cette règle au développement des plaques autochromes, mais nous avons constaté que les nombres qu'elle fournit diffèrent notablement de ceux qu'on obtient par l'expérience ainsi que le montre le tableau suivant.

Formule de développement normale.

Température du révélateur	Durée de développement d'après la règle de HOUDAILLE	Durée de développement exacte
10 degrés	3' 8"	4'
15 »	2' 30"	2' 30"
20 »	1' 52"	2'
25 »	1' 15"	1' 30"

Cela ne doit nullement surprendre, car la couche sensible des plaques autochromes est très différente de celle des plaques ordinaires.

Si nous construisions une courbe en prenant pour abscisses la température du révélateur et comme ordonnées la durée du développement, nous pourrions facilement déduire la durée de développement exacte pour toutes les températures comprises entre 10 et 25°.

II

Nous avons examiné d'abord les limites entre lesquelles on peut faire varier la durée d'exposition sans être obligé, la température du révélateur étant constante, de modifier soit la durée du développement, soit la composition du révélateur pour obtenir des résultats voisins de ceux que donne une durée d'exposition exacte.

Dans le cas de surexposition, nous avons constaté qu'à partir d'une durée d'exposition égale au double de la durée normale, les détails commencent à être rongés dans les parties claires et disparaissent presque complètement dans les blancs. Les épreuves dont le temps de pose est voisin du double du temps normal peuvent être notablement améliorées par le renforcement, mais cette opération ne donne plus que des résultats très imparfaits lorsque la surexposition atteint 4 fois la durée de pose normale.

Lorsque l'image est sous-exposée, et que la durée de la pose n'est pas inférieure à la moitié du temps de pose normale, le résultat que l'on obtient avec le développement ordinaire diffère relativement peu de celui que l'on obtient avec un cliché normalement posé. Pour un temps de pose inférieur à la moitié du temps de pose normal, les ombres deviennent de plus en plus opaques, et si la durée d'exposition atteint le quart de la durée de pose normale, l'opacité des ombres devient telle que l'image ne donne plus que des effets colorés inexacts et complètement insuffisants.

Lorsqu'on adopte une durée de développement unique, l'élasticité du révélateur normal est donc limitée et à peu près la même, que les clichés soient surexposés ou sous-exposés.

On conçoit qu'il sera à peu près impossible, dans ces conditions, de reproduire en même temps avec leurs valeurs relatives des objets de luminosité variable, par exemple des ciels très clairs dans un paysage peu éclairé, dès que la luminosité des objets à reproduire sera dans le rapport de 1 à 4.

Digitized by Google

Correction de la sur-exposition et de la sous-exposition par variation de la durée du développement.

Nous avons examiné dans quelles limites on peut améliorer les images sur-exposées ou sous-exposées, quand on fait varier la durée du développement sans modifier ni la composition du développateur ni sa température. Nos essais ont été faits à la température de 15°. Nous avons montré qu'à cette température, la durée de développement normale est de 2 minutes 1/2.

On peut améliorer notablement un chromo-type ayant été exposé pendant un temps 4 fois supérieur au temps normal, en réduisant la durée de développement de 2 minutes 1/2 à 1 minute 1/2. Cette limite inférieure peut avantageusement être abaissée à 1 minute, mais ce temps est trop voisin de celui qui est indispensable pour assurer la pénétration totale du révélateur dans la couche sensible. On serait ainsi exposé à laisser du bromure d'argent non réduit dans les parties transparentes au cas, parfois inévitable, de légères surépaisseurs provenant des inégalités du verre. Ce bromure d'argent se réduisant dans le 2e développement amènerait une légère opacité dans les parties claires. Si le cliché est plus de 4 fois surexposé, la correction obtenue en diminuant la durée du développement est très insuffisante.

Dans tous les cas, lorsqu'on réduit la durée du développement dans les proportions que nous venons d'indiquer, l'opération devient délicate à diriger, et des variations de 10 à 15 secondes donnent des différences très appréciables.

Avec les images sous-exposées, l'augmentation de la durée du développement ne produit qu'une faible amélioration. Pour une image dont la durée d'exposition est environ deux fois moindre que la durée d'exposition normale, on peut avec un léger avantage, porter de 2 minutes 1/2 à 4 minutes la durée du développement (à la température de 15°).

Pour un temps de pose de 2 à 4 fois plus faible que le temps normal, la durée du développement sera prolongée de 4 minutes à 6 minutes. Au delà de cette durée de développement, l'amélioration des résultats reste stationnaire.

Correction de la sur-exposition et de la sous-exposition par variation de la température du bain de développement.

Au lieu de corriger la sur-exposition ou la sous-exposition en modifiant la durée du développement, on peut obtenir le même résultat sans changer la durée du développement, en faisant varier la température du bain. Nous avons vu, en effet, que pour un cliché normalement posé, la durée du développement est d'autant plus grande que la température est plus basse.

En abaissant la température du bain, on pourra donc produire le même effet qu'en diminuant la durée du développement, et améliorer ainsi les clichés sur-exposés, tandis qu'on pourra corriger un peu la sous-exposition en élevant la température du bain.

Ainsi, une image ayant été exposée pendant un temps 4 fois plus grand que le temps normal, sera développée avantageusement deux minutes à la température de 10°, tandis que si la pose eût été normale, cette même durée de développement aurait correspondu à une température de 20 degrés.

Ce mode de correction du temps de pose est moins avantageux que celui résultant de la variation de la durée du développement pour une même température, car il ne donne pas de résultats meilleurs que ce dernier tout en étant d'une exécution pratique moins facile.

Correction de la sur-exposition et de la sous-exposition, par variation de la composition du révélateur.

Nous avons enfin cherché à corriger la sur-exposition et la sous-exposition dans des limites beaucoup plus grandes que dans les essais précédents, en modifiant à la fois la composition du révélateur et la durée du développement.

1° *Sur-exposition.* — Pour étudier la correction de la sur-exposition, nous avons opéré sur des images dont le temps de pose était 10 et 15 fois plus grand que le temps normal.

Digitized by Google

Dans une première série d'essais, nous avons simplement modifié la proportion d'ammoniaque-bromurée (Sol. B) sans changer la quantité d'acide pyrogallique employé dans la formule de développement normal.

Tous ces essais ont été faits à une même température de 15°. Pour chaque nouvelle quantité d'ammoniaque essayée, on faisait varier méthodiquement la durée du développement, de façon à déterminer celle qui correspond au meilleur résultat.

La formule suivante est celle qui a permis d'améliorer le mieux les images fortement sur-exposées en faisant varier seulement la proportion d'ammoniaque :

Eau.	100 cc.	Durée de développement 2 minutes 1/2.
Solution A.	10 cc.	
Solution B.	3, 5 cc.	

Comme de faibles différences dans la quantité d'ammoniaque peuvent produire des différences notables dans les résultats, il est préférable de diluer la solution B au quart, par addition d'eau. On emploiera alors : solution B diluée au quart: 14 cc.

Cette formule de développement permet d'améliorer beaucoup les clichés sur-exposés, mais seulement dans le cas de forte sur-exposition. L'image obtenue n'est pourtant pas aussi bonne que si le temps de pose eût été exact. Nous avons cherché si l'on n'obtiendrait pas de meilleurs résultats en augmentant la proportion d'acide pyrogallique en même temps qu'on diminue la quantité d'ammoniaque. Si l'on utilise dans ce but la solution A, on constate que l'addition de 30 cc. de cette solution au lieu de 10 cc. ne modifie pas sensiblement les résultats. De plus, au fur et à mesure qu'on augmente la quantité de bain A, on augmente la proportion d'alcool dans le révélateur, ce qui empêche sa pénétration dans la couche, et de plus est dangereux pour le vernis qui sépare les grains colorés de la couche sensible.

Pour obvier à ces inconvénients et aussi à l'augmentation de dilution du bain, nous avons utilisé des solutions aqueuses d'acide pyrogallique à un degré de concentration croissant depuis 3 jusqu'à 15 %.

Dans chaque série d'essais, on comparait les résultats obtenus avec des images présentant le même degré de sur-exposition et développées pendant des temps variables, d'abord avec une même quantité d'acide pyrogallique, puis en augmentant de plus en plus la proportion de ce dernier.

Les résultats qui nous ont paru les meilleurs sont ceux que nous avons obtenus avec la formule suivante :

Eau.	100 cc.	Température 15° Durée de développement 6' 1/2
Solution B. diluée au quart	12 cc.	
Sol. aqueuse d'ac. pyrog. à 15° . . .	20 cc.	

Cette formule est celle qui convient pour un cliché 15 fois sur-exposé. Elle permet d'obtenir dans ce cas une image sensiblement aussi bonne que si le temps de pose avait été exact.

Pour des sur-expositions inférieures à 15 fois le temps normal, on peut conserver pour une même température (15°) la même durée de développement et la même quantité d'acide pyrogallique, mais il convient de modifier la proportion de solution B. Dans le tableau suivant, nous indiquons les proportions de solution B qui conduisent aux meilleurs résultats pour divers degrés de sur-exposition :

Degré de sur-exposition	Quantité d'acide pyrogallique à employer	Quantité d'ammoniaque à employer	Durée du dével.
Image 2 fois trop posée	20 cc. Ac. pyrog. à 15 %	7 cc. de Sol. B.	6' 1/2
» 4 » »	20 » »	5 » »	6' 1/2
« 8 à 15 »	20 » »	12 » » Diluée au 1/4	6' 1/2

Digitized by Google

On obtient avec ces poses variables, en employant les formules de développement que nous indiquons, des images sensiblement identiques entre elles.

Si la température du révélateur est inférieure ou supérieure à 20°, on modifiera la durée du développement dans les limites que nous avons indiquées plus haut, à propos du développement normal.

Ainsi, pour un cliché sur-exposé 15 fois environ, pour lequel on emploie la formule du développement ci-dessus, la durée du développement, pour des températures comprises entre 10 et 25° est indiquée dans le tableau suivant :

Température	Durée du développement
10°	11'
15°	6' 1/2
20°	5'
25°	3' 1/2

2° *Sous-exposition.* — Nous avons opéré sur des images dont le temps de pose était environ le quart du temps normal. Pour essayer de corriger la sous-exposition, nous avons d'une part augmenté la quantité d'ammoniaque pour une même quantité d'acide pyrogallique, d'autre part diminué la proportion d'acide pyrogallique pour une même quantité d'ammoniaque.

Pour chaque formule expérimentée on a procédé à une série de développements pendant des temps variables afin de déterminer la durée de développement la plus convenable.

On a pu, dans ces conditions, améliorer un peu les images sous-exposées, mais dans des limites qui ne sont pas comparables à celles qu'on peut atteindre avec les images surexposées, ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

De plus, il est difficile d'augmenter beaucoup la quantité d'ammoniaque sans risquer de dissoudre du bromure d'argent dans le révélateur, ce qui affaiblirait l'image et donnerait naissance à du voile dichroïque.

La formule de développement qui nous a paru la meilleure pour les clichés fortement sous-exposés est la suivante, à la température de 15°.

Solution A.	6 cc.	Durée du développement, 6'.
Solution B.	20 cc.	

Cette durée de développement est établie pour une température de 15°. Pour des températures comprises entre 10 et 25°, on adoptera les durées de développement correspondant à ces températures et que nous avons indiquées à propos de la sur-exposition.

Cette formule de développement s'applique à des images dont la sous-exposition est voisine du quart de la pose normale. Pour une sous-exposition seulement 2 fois moindre que la pose normale, on emploiera :

Solution A.	10 cc.	Durée de développement, 6'.
Solution B.	20 cc.	

Développement lent. — Nous avons essayé d'appliquer le développement lent en cuvette verticale aux plaques autochromes dans le but, d'une part, de permettre le développement en série, d'autre part, de corriger plus facilement la sur- ou la sous-exposition en modifiant simplement la durée du développement.

La durée prolongée du développement donne, en effet, beaucoup plus de latitude que dans le développement rapide pour arrêter l'opération au moment qu'on juge être le plus favorable.

Nous avons opéré d'abord sur des images normalement posées, afin d'établir quelle doit être la durée normale du développement pour un révélateur de composition déterminée. En étendant le bain normal de 9 parties d'eau, on obtient un révélateur lent, qui, à une température comprise entre 15 et 18° développe l'image normale en 1 heure environ. Cette durée de développement étant trop longue pour les plaques autochromes, et pouvant produire dans certains cas des altérations de la couche, nous avons augmenté la concentration du bain de façon à réduire à une demi-heure la durée du développement normal. La formule devient alors :

Eau	1.400 cc.	(pour développer 6 plaques dans le même bain).
Solution A.	20 cc.	
Solution B.	20 cc.	

Digitized by Google

On corrige la sous-exposition en prolongeant la durée du développement d'autant plus que le cliché est plus sous-exposé. Pour une image dont le temps de pose est d'environ le quart du temps de pose normal, par exemple, on peut avantageusement prolonger jusqu'à 1 heure la durée du développement [1]. L'amélioration que l'on observe ainsi n'est pas supérieure à celle qu'on obtient avec les formules de développement rapide (modifiées en vue de corriger la sous-exposition) que nous avons indiquées plus haut.

La sur-exposition peut être corrigée dans des limites beaucoup plus larges que la sous exposition, par la diminution de la durée de développement. A une température comprise entre 15 et 18°, par exemple, on peut, en développant 20 minutes au lieu de 30 une image 4 fois sur-exposée, obtenir une image sensiblement aussi bonne qu'avec un temps de pose normal.

Les fortes sur-expositions ne peuvent pas être améliorées par le développement lent d'une façon aussi complète qu'avec la formule de développement rapide que nous avons indiquée plus haut, même en modifiant la composition du révélateur lent, en augmentant, par exemple, notablement la proportion d'acide pyrogallique, et en diminuant la quantité d'ammoniaque.

III

Nous avons finalement cherché à établir la formule d'un révélateur plus élastique que le révélateur normal, que nous avons indiqué primitivement et qui, tout en donnant de bons résultats pour une image normalement posée, conviendrait mieux que le révélateur normal aux images sous-exposées et sur-exposées.

Dans ce but, nous avons développé, avec une série de révélateurs nous ayant donné les meilleurs résultats dans les essais précédents, des images exposées pendant des temps croissants, depuis la durée de pose normale jusqu'à 8 fois cette durée, et pendant des temps décroissants jusqu'à 1/4 de la pose normale.

Dans chaque série d'essais, le développement a eu lieu à la même température et pendant le même temps.

Nous avons constaté que l'élasticité de ces différentes formules est à peu de chose près la même, quand on opère dans des conditions comparables entre elles.

Les unes conviennent bien, en effet, un peu mieux que la formule habituelle pour les images sur-exposées, mais par contre elles donnent des résultats moins bons avec les images sous-exposées.

Il n'y a donc aucun avantage réel à substituer l'une d'elles à la formule normale.

Conclusions d'ordre pratique

Les expériences précédentes montrent que l'on devra apporter à la formule de développement que nous avons primitivement indiquée pour les plaques autochromes, les modifications suivantes, d'une part lorsque la température du révélateur ne sera pas voisine de 15°, d'autre part lorsqu'on voudra améliorer des images sur-exposées ou sous-exposées dont on aura pu évaluer approximativement le degré de sur-exposition ou de sous-exposition :

1° Modifier la durée de développement adoptée pour l'image normalement posée dans le rapport des coefficients ci-dessous, suivant la température du bain de développement, en prenant pour unité la durée du développement à 15°.

Coefficient	1, 6	à	10	degrés.
»	1	à	15	»
»	0, 8	à	20	»
»	0, 6	à	25	»

Exemple : Si la durée du développement est de.	2' 30"	à	15°
cette durée sera	4'	à	10°
» »	2'	à	20°
» »	1' 30"	à	25°

1. Cette longue durée du développement peut aussi provoquer, dans certains cas, comme nous l'avons dit plus haut, des altérations de la couche.

Digitized by Google

2° Pour une faible sur-exposition (inférieure à 4 fois le temps de pose normal) réduire d'autant plus la durée du développement que le cliché est plus sur-exposé, sans atteindre pourtant, comme limite inférieure, la moitié de la durée du développement normal.

Avec un cliché environ 4 fois trop posé, la durée du développement sera de 1 minute 1/2 à 15°, ou 1 minute 15'' à 20°.

3° Pour une forte sur-exposition (supérieure à 4 fois le temps de pose normale), modifier à la fois la composition du révélateur et la durée du développement, et employer les formules suivantes (à la température de 15° par exemple).

Degré de sur-exposition	Quantité d'acide pyrogallique à employer	Quantité d'ammoniaque bromurée à employer	Durée du développement
Image 4 à 8 t. surexpos.	20 cc. d'ac. pyr. à 15°	5 cc. de sol. B. 12 » » diluée au 1/4	6 minutes 1/2
» 8 15 »	20 » »	25 cc. de sol. B et 75 cc. d'eau	6 minutes 1/2

4° Pour une faible sous-exposition (inférieure à 2 fois le temps de pose normal) doubler la durée du développement (5 minutes au lieu de 2 minutes 1/2 à 15°).

5° Pour une forte sous-exposition, modifier à la fois la composition du révélateur et la durée du développement, et employer les formules suivantes.

	Quantité d'acide pyrogallique	Quantité d'ammoniaque	Durée du développement
Pose de 2 à 4 fois moindre que la pose normale	10 cc. de solution A	20 cc. solut. B	6 minutes
Pose 4 fois moindre que la pose normale et au-dessous	6 cc. » A	20 » B	6 minutes

SUR L'ALTERATION ET LA CONSERVATION DES SOLUTIONS D'ACIDE PYROGALLIQUE

Les solutions aqueuses d'acide pyrogallique doivent être utilisées assez rapidement, comme on le sait, à raison de leur altération qui se traduit par une coloration brune. Cette coloration qui prend naissance très peu de temps après la préparation des solutions se produit aussi bien, quoique beaucoup plus lentement, dans une solution préparée avec de l'eau bouillie et conservée en flacon hermétiquement clos, que dans une solution placée en vase ouvert.

Jusqu'ici, pour conserver inaltérées les solutions d'acide pyrogallique, on les additionnait d'une quantité notable de sulfite de soude et d'une faible quantité d'un acide pour neutraliser l'alcalinité du sulfite. Ce mode de conservation des solutions d'acide pyrogallique ne peut être utilisé pour certaines applications dans lesquelles la présence du sulfite de soude en quantité notable peut présenter des inconvénients.

Tel est le cas, par exemple, de l'emploi des solutions d'acide pyrogallique

Digitized by Google

pour le développement des plaques autochromes; le sulfite de soude ne permet pas, dans ce cas d'obtenir des images avec toute l'intensité qu'elles peuvent avoir, par suite de l'action dissolvante de ce corps sur le bromure d'argent.

Les solutions alcooliques se colorant beaucoup plus lentement que les solutions aqueuses de même concentration, on avait préféré pour ce motif l'emploi de l'alcool à celui de l'eau pour la préparation des solutions d'acide pyrogallique destinées au développement des plaques autochromes.

La coloration des solutions alcooliques se produit néanmoins à la longue et avec une rapidité variable suivant l'origine de l'acide pyrogallique.

Nous avons constaté en abandonnant comparativement dans des flacons bouchés et non bouchés, des solutions alcooliques à 3 % d'acide pyrogallique bisublimé d'origine différente que les solutions en flacons pleins et hermétiquement bouchés se colorent un peu plus rapidement que les mêmes solutions exposées à l'air sans que nous ayons pu déterminer jusqu'ici la cause de cette différence.

Nous avons essayé d'additionner les solutions alcooliques pyrogalliques de petites quantités d'un grand nombre de substances acides ainsi que de substances réductrices, pour empêcher la coloration des solutions.

Ces substances doivent, pour être utilisables, agir à très faible dose, de façon à ne pas exercer d'action nuisible sur le révélateur que l'on préparera ultérieurement.

La substance qui, à plus faible dose, nous a donné le meilleur résultat est le bisulfite de soude.

Une goutte environ de la solution commerciale de bisulfite de soude[1] suffit pour maintenir incolore 100 cc. de solution alcoolique d'acide pyrogallique bisublimé à 30 % quelle que soit l'origine de ce dernier.

Les résultats obtenus avec la solution alcoolique nous ont conduits à expérimenter l'action du bisulfite de soude sur les solutions aqueuses, beaucoup plus altérables, à divers degrés de concentration.

Nos essais ont porté sur des solutions aqueuses dont la concentration a varié depuis 3 jusqu'à 50 pour 100 dans lesquelles on a ajouté la solution commerciale de bisulfite en quantité croissante, depuis une goutte jusqu'à 3 gouttes pour 100 de solution pyrogallique.

Nous avons opéré à la lumière et dans l'obscurité en employant comparativement pour les dissolutions l'eau ordinaire et l'eau distillée.

Voici les conclusions que nous avons tirées de ces essais:

1° *Les solutions aqueuses d'acide pyrogallique se colorent aussi bien à l'abri qu'au contact de l'air, mais cette altération est notablement plus rapide dans ce dernier cas.*

2° *La lumière paraît sans action appréciable sur cette altération.*

3° *Les solutions préparées avec l'eau ordinaire se colorent plus rapidement qu'avec l'eau distillée.* Dans les deux cas la rapidité de l'altération augmente peu avec la concentration.

4° *L'addition du bisulfite de soude commercial en très petite quantité empêche l'altération des solutions.* Le rapport entre la quantité de bisulfite nécessaire pour obtenir ce résultat et le poids d'acide pyrogallique que renferme la solution décroît avec la concentration. *Pour 1 litre de solution pyrogallique à 3 % il faut 1 de solution de bisulfite et 2 pour le même volume de solution pyrogallique à 50 %.*

Les solutions aqueuses d'acide pyrogallique bisulfité peuvent être employées sans inconvénient à la place des solutions alcooliques pour le développement des plaques autochromes, ainsi que pour la plupart des autres usages photographiques.

1. Cette propriété est bien particulière au bisulfite de soude, car des substances à la fois acides et réductrices comme l'acide citrique, employées à très haute dose, exercent une protection beaucoup moins efficace que le bisulfite de soude.

Digitized by Google

Codex Alimentarius Néerlandais [1]

Publié sur l'initiative du Congrès Néerlandais d'hygiène publique

(Traduction autorisée par la Commission du Codex)

PAR LE Dr A. J. J. VANDEVELDE,
Directeur du Laboratoire de la ville de Gand.

VI. — LAIT STERILISE ET LAIT ECREME STERILISE.

Le lait stérilisé et le lait écrémé stérilisé sont des laits qui ont été chauffés en vases clos au moins à 100° C.. En général ces produits sont chauffés pendant au moins une demi-heure de 103 à 105° C.. La graisse peut avoir été, par traitement mécanique, divisée au point de ne plus remonter, comme dans le lait homogénéisé.

Si une couche de crême s'est séparée, on chauffe l'échantillon au bain-marie à 40°, et puis on secoue vivement pour obtenir un mélange parfaitement homogène.

Examen bactériologique. — On prélève des quantités de 1 cc. de lait, en prenant les précautions d'usage, et on les introduit dans de la gélatine au sérum et du bouillon à l'agar, ou à la surface d'une gélatine au sérum ou d'un bouillon à l'agar. En même temps que les plaques, on fait cinq cultures de 1 cc. avec 5 cc. de bouillon lactosé. Après 24 heures de culture à 37° C., on fait les préparations sur gélatine au sérum ou sur bouillon à l'agar.

Les plaques d'agar sont maintenues à 37° C. pendant 2 jours et puis pendant 5 jours à 22° C. A moins qu'il ne se produise une liquéfaction, on maintient 10 jours à 22° C.

On détermine l'espèce des microorganismes qui se sont développés, et on recherche spécialement la sporulation des bactéries.

On peut aussi maintenir les bouteilles intactes, ou bien ouvertes et rebouchées avec de l'ouate stérilisée pendant 7 jours à 37° C. On prélève sur les échantillons gâtés des cultures en bouillon à l'agar ou sur bouillon gélatiné, en faisant éventuellement des préparations microscopiques. Comme milieu pour anaérobies, on recommande le bouillon ordinaire de veau, mêlé à 0,1 % d'agar, avec 3 % de glycérine ou 1 % de glucose. Des essais analogues sont effectués avec les échantillons intacts en apparence.

On fait aussi un essai en présence d'une petite quantité, soit 1 cc. de lait battu, et l'on abandonne l'échantillon à 30-35° C. En l'absence de substances antiseptiques, la fermentation lactique se déclare dans les 24 heures, au plus tard dans les 48 heures.

La recherche des bacilles tuberculeux se fait comme pour le lait.

Examen chimique et physique. — L'essai de STORCH se pratique sur 5 cc. de lait dilué à 15° C., avec deux gouttes d'une solution de 2 % de chlorhydrate de paraphénylènediamine; on secoue vivement. On contrôle le réactif au moyen de lait cru qui doit devenir nettement bleu au bout de quelques secondes.

L'analyse générale se fait d'après les méthodes décrites pour le lait en notant que pour le lait homogénéisé, reconnu tel par examen microscopique d'une goutte de lait, le dosage de la graisse se fait suivant A2,2° (*Milchw. Zentralblatt, 1905*, p. 8).

Appréciation. — Le lait stérilisé, entier ou écrêmé, doit présenter les caractères du lait, lait entier ou écrémé normal; il ne peut contenir de bactéries à l'exception d'une petite quantité de bactéries sporulantes non pathogènes; dans au moins 80 % d'une quantité pas trop faible de bouteilles (16 à 20 par exemple), il faut que le lait reste intact après 7 jours de séjour à 37° C., tant dans les bouteilles

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907, 10,** nº 21.

Digitized by Google

fermées que dans les bouteilles ouvertes et puis bouchées d'ouate stérilisée. La réaction de STORCH ne peut donner la moindre coloration bleue au bout d'une heure. La réaction de catalase doit être négative.

VII. — LAIT PASTEURISE.

Le lait pasteurisé est du lait qui a été chauffé pendant un temps suffisamment long à une température comprise entre 65 et 85° C. dans les récipients dans lesquels il est vendu. Le lait pasteurisé à basse température a été chauffé à une température de 71° maximum; le lait pasteurisé à haute température a subi une température plus élevée.

L'expression exempt de bactéries pathogènes n'est pas à recommander.

Le contrôle de la méthode employée doit se faire sur le lait aussi fraîchement préparé que possible.

Examen bactériologique. — On traite avec les précautions habituelles 5 cc. de lait par 45 cc. de solution physiologique (0,7 % NaCl) stérilisée, à 0-5° C., 5 cc. de lait par 5 cc. de la même solution à 0-5° C; on introduit 5 cc. de lait dans une éprouvette stérilisée vide, enfin on verse 5 cc. dans 50 cc. de bouillon non neutralisé.

On effectue ensuite la réaction de STORCH.

Les cas suivants peuvent se présenter:

1er *Cas:* le liquide devient bleu foncé au bout de quelques secondes.

On prend alors 0,1 cc. de la première dilution (1 + 9) que l'on introduit sur du bouillon à l'agar et sur du sérum gélatiné. Les plaques d'agar sont maintenues 2 jours à 37° C et puis 3 jours à 22° C.; les plaques de gélatine ne sont examinées qu'après 7 jours de conservation à 22° C.; le nombre trouvé de colonies le plus élevé est multiplié par 100, ce qui donne le nombre de bactéries par cc.

On examine qualitativement les colonies, par examen microscopique avec ou sans coloration, et par culture en divers milieux. On recherche aussi spécialement la nature des bactéries d'après leur résistance à la température de 70° C. pendant une heure.

On fait ensuite la recherche du Coli suivant RINGELING. On utilise à cet effet la culture de 5 cc. de lait avec 50 cc. de bouillon non neutralisé (l'acidité correspond à environ 2 cc. N/4). On maintient 24 heures à 37° C. et on fait des cultures en gélatine en dosant l'acidité avec de la soude N/4. On maintient les plaques de gélatine à 22° C. jusqu'à ce que les colonies soient suffisamment développées, et, parmi celles-ci on recherche les formes Proteus et Coli, non liquéfiantes et mobiles. De ces colonies on fait des essais de fermentation en bouillon lactosé ou glucosé; s'il se produit des gaz et des acides après 24 heures, il faut conclure à la présence du Coli; on identifie, en outre, par culture en peptone pour faire la réaction de l'indol et on examine les cultures dans l'agar au rouge neutre d'ŒDEKOP.

Dans les laits pauvres en bactéries il peut être utile de faire la recherche du Coli dans le lait maintenu pendant 12 à 18 heures, à environ 20° C.

2e *Cas:* le liquide ne se colore en bleu foncé qu'après 5 minutes.

On opère alors avec la 2e dilution (1 + 1) dont on verse 0,1 cc. sur gélatine ou sur agar.

3e *Cas:* le liquide se colore en bleu pâle ou ne se colore pas au bout d'une heure.

Dans ce cas on opère directement sur 0,1 et 1,0 cc. de lait. Quand les laits pasteurisés ne sont pas frais on opère comme pour le lait non traité.

Examen chimique et physique. — On opère comme pour le lait non traité: on fait en plus la réaction du guaiacol (*Z. Unters. Nahrungs. Mittel, 1905, 9,* 556) comme suit: 5 cc. de lait à 15° C. sont additionnés de 2 gouttes d'une solution d'eau oxygénée à 1 % et de 10 gouttes d'une solution aqueuse de guaiacol à 1 %. On note si le lait devient nettement rose, et au bout de combien de temps se produit éventuellement la réaction.

Appréciation. — Outre les qualités exigées pour le lait, le lait pasteurisé à basse température doit satisfaire aux exigences suivantes:

Digitized by Google

Il ne peut y avoir de la catalase présente; la réaction au guaiacol doit être positive celle de STORCH doit au bout de quelques secondes donner une coloration bleu foncé. Les bactéries qui sont détruites par une chauffe de 70° C. pendant une 1/2 heure, de même que les bactéries pathogènes, ne peuvent être présentes. La présence des Coli et des Proteus, recherchée selon RINGELING, ne peut être tolérée, à moins qu'elles ne résistent une demi-heure à 70° C.

Outre les qualités exigées pour le lait, le lait pasteurisé à température élevée doit satisfaire aux exigences suivantes:

Il ne peut y avoir de catalase, la réaction du guaiacol doit être négative, celle de STORCH ne peut se produire au bout d'une heure ou tout au plus donner une teinte bleu pâle. Les bactéries tuées par un traitement d'une demi-heure à 80° C., de même que les bactéries pathogènes de quelque nature que ce soit ne peuvent être présentes. L'essai du Coli, suivant RINGELING, ne peut conduire à la présence des bactéries Coli ou Proteus. Pour la recherche des propriétés diastasiques et fermentatives, voir KONING (*Pharm. Weekblad, 1905*, 740) et BONNEMA (*Ch. Ztg., 1905*, 182).

Le lait pasteurisé vendu en bouteilles, doit être enfermé de manière qu'il ne puisse être ouvert sans briser le cachet ou l'étiquette; de plus, il faut que l'étiquette porte la température et la date de la pasteurisation.

VIII. — POUDRE ET TABLETTES DE LAIT.

Le lait en poudre est un produit obtenu par dessiccation du lait entier ou écrémé, avec ou sans addition de sucre.

Méthodes d'analyse. — Le dosage de l'humidité s'effectue en chauffant 5 gr. de poudre avec du sable calciné, à 105° C., jusqu'à poid constant.

Le dosage de la graisse se fait sur 10 gr. de poudre desséchée à 100° C. sur du sable calciné, selon A2e.

Le dosage des albuminoïdes et des cendres se fait comme pour le lait, respectivement au moyen de 1 et de 5 gr.

Les pouvoirs rotatoire et réducteur sont déterminés au moyen d'une solution du poids normal correspondant au saccharimètre employé (16, 26 gr. pour le saccharimètre LAURENT).

L'examen microscopique porte spécialement sur les éléments étrangers, comme la fécule.

Appréciation. — Ces produits ne peuvent contenir aucune substance étrangère aux éléments du lait, excepté le saccharose; ils ne peuvent pas être colorés en brun, ils ne peuvent avoir ni odeur ni saveur rances; la graisse doit être uniformément répandue dans la masse. Les produits préparés au moyen de lait écrémé doivent être signalés comme tels. Les métaux nuisibles doivent être absents.

IX. — PRODUITS LACTES POUR NOURRISSONS.

Ce sont des produits spéciaux, préparés à base de lait.

Méthode d'analyse. — La méthode dépend des indications spéciales mentionnées sur les étiquettes.

Appréciation. — Il faut vérifier si les indications mentionnées sont exactes, avec une tolérance de 10 %. Ces produits doivent être emballés dans des récipients hermétiquement clos, à l'abri des bactéries, ne pouvant s'ouvrir qu'en détruisant le cachet portant la date de fabrication et portant une indication de mode d'emploi.

X. — RECOMMANDATION POUR LA PRISE DES ECHANTILLONS.

1° *Lait, lait écrémé, lait battu.* — Un demi-litre prélevé dans le liquide bien mêlé en versant à plusieurs reprises; les bouteilles de verre blanc sont remplies aux 3/4; il faut attendre que le lait soit refroidi avant la prise d'échantillon, puis envoyer l'échantillon à l'expert aussi rapidement que possible. Quand le transport

Digitized by Google

dure plus de 6 heures en été et plus de 12 heures dans les autres saisons, on joint un 2e échantillon additionné de 1/2 gr. de bichromate ou 1/2 cc. de formol par 1/2 litre de lait. La prise d'échantillon pour l'examen bactériologique ne peut se faire que par l'expert.

2° *Crême.* — Un 1/10 de litre prélevé dans des flacons blancs à large goulot et envoyé comme le lait.

3° *Laits condensés.* — Un 1/2 litre à remettre à l'expert dans les récipients non ouverts.

4° *Laits stérilisés et pasteurisés.* — 20 bouteilles et 1 bouteille, à envoyer de préférence dans de la glace et dans tous les cas à l'abri de la chaleur.

Le Dosage industriel de l'Anhydride carbonique dans les gaz

Son analyse automatique et l'enregistrement des résultats [1]

PAR LÉONCE FABRE,
Ingénieur chimiste. Licencié ès sciences.

L'analyseur enregistreur ADOS (d'Aachen) qui a été le premier des appareils livrés à l'industrie, est représenté actuellement par deux modèles, G et F, basés sur le même principe, mais différents entre eux au point de vue de la forme de force motrice utilisée pour leur fonctionnement.

Le modèle G (fig. 1), qui se rapproche beaucoup du premier analyseur ADOS, est mû par un mécanisme dynamique actionné par la dépression de la cheminée: les pompes 15 (fig. 2 et 3) et la bouteille mobile N subissent un mouvement ascendant et descendant suivant que l'intérieur du cylindre en forme de cloche est ou non en communication avec la cheminée.

Le mouvement ascensionnel est donné par des contrepoids et la bouteille N remplie d'eau additionnée de glycérine. Le cylindre moteur actionne deux corps de pompes qui aspirent les gaz en soulevant les soupapes 16 *a* et 16 *b* et les refoulent en descendant à travers les 2 soupapes inférieures par la voie P, vers le récipient mesureur D et les tubes d'entrée et de sortie C et E.

Si la bouteille N s'élève, le liquide remonte également dans le récipient mesureur D, bouche d'abord la communication avec C et, en montant davantage avec E; à ce moment, 100 cc. de gaz sont enfermés dans le récipient mesureur D. Le liquide montant toujours les oblige à entrer en contact avec la potasse caustique remplissant le vase A.

La potasse caustique absorbant l'anhydride carbonique contenu dans les gaz, ceux-ci subiront une diminution proportionnée à leur teneur en CO^2 et feront monter du KOH dans le même rapport : ce mouvement ascensionnel plus ou moins considérable de KOH se transmet au levier enregistreur G H inscrivant à l'aide de la plume I le pourcentage en CO^2 donné par l'analyse.

Si la bouteille N descend, le liquide baisse également dans le récipient mesureur D et après réouverture de la communication avec C, les gaz nouveaux qui pénètrent chassent ceux analysés et le récipient mesureur D se remplit à nouveau pour une nouvelle analyse.

Pendant la fermeture du récipient mesureur, l'excès des gaz (au-dessus de 100 cc.) sont éliminés par le vase de sûreté 20, se trouvant en-dessous des soupapes.

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, **1907, 10**, n° 20, novembre.

Digitized by Google

Le modèle F (fig. 4) est actionné par l'eau. L'injecteur Q aspire les gaz à travers le tube E, le récipient mesureur C et le tube D (fig. 5). Une partie de

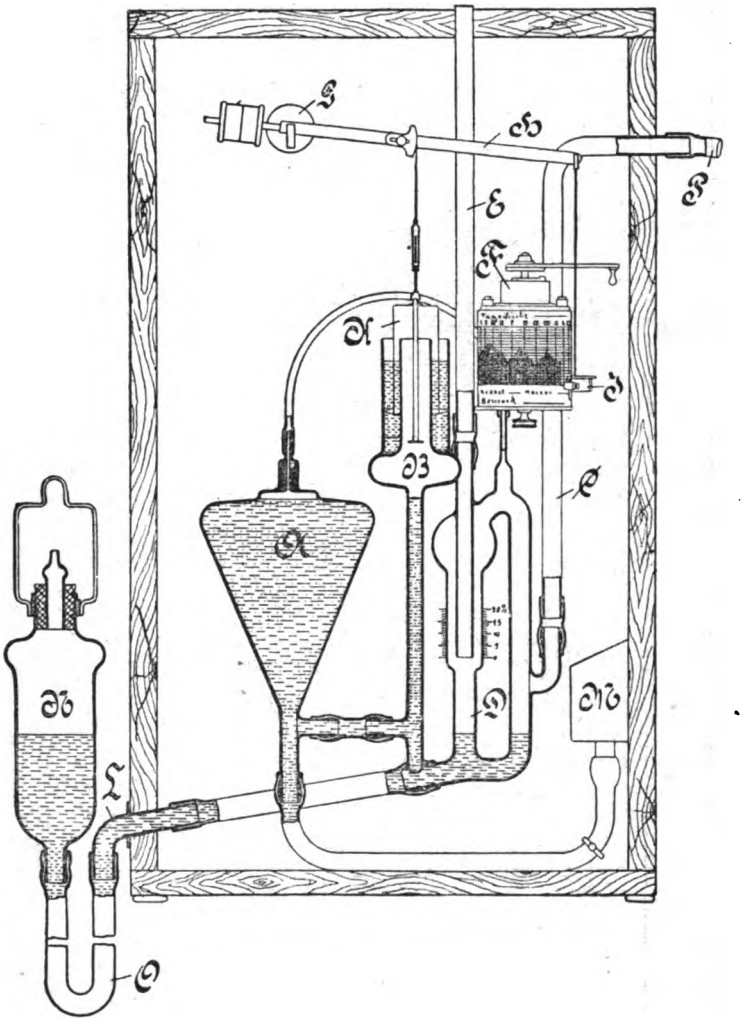


Fig. 1.
Analyseur enregistreur automatique ADOS (Modèle G).

l'eau traversant l'injecteur Q passe dans le réservoir L et par le petit robinet réglable à travers le tube H dans le mécanisme hydraulique.

La glycérine qui se trouve à la partie inférieure de K est repoussée et remonte dans le récipient mesureur C, bouchant la communication avec les tubes d'entrée et de sortie D et E.

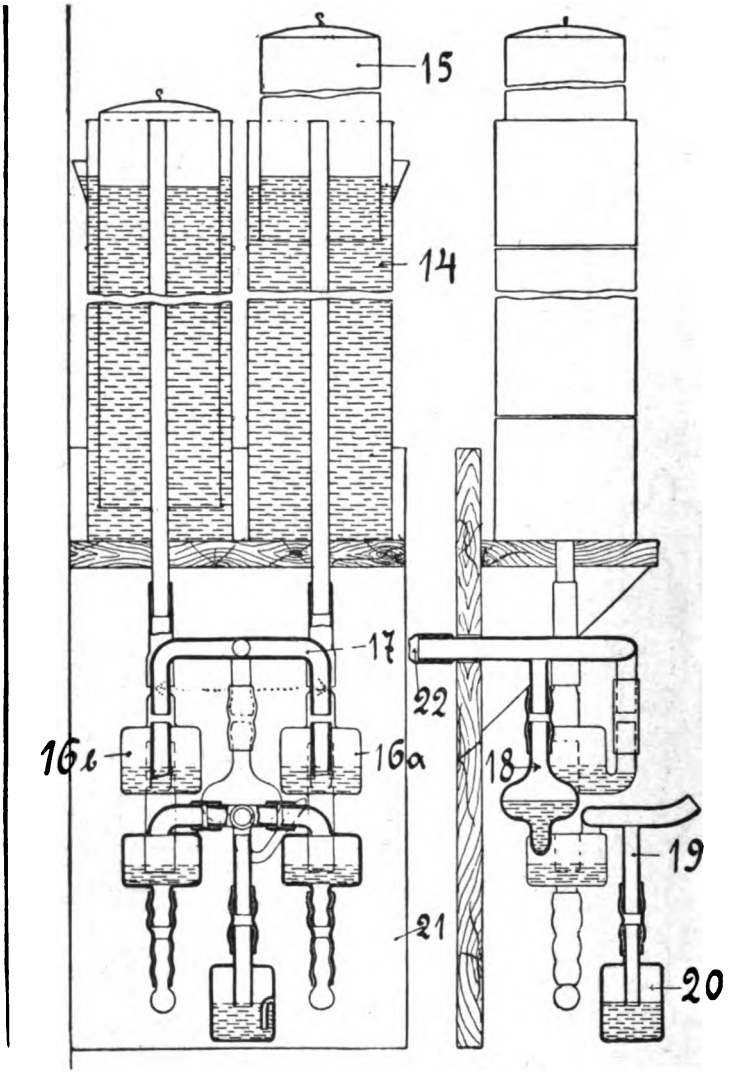
Par le fait que la glycérine monte toujours dans C, les gaz y contenus sont comprimés et si l'on dépasse la pression atmosphérique, une partie est pressée dans le ballon P; au moment où le zéro est atteint dans le récipient C, la communication avec P se ferme et les gaz en C, qui à ce moment ont atteint exactement un volume de 100 cc. sont forcés, poussés par la glycérine montant toujours, de passer à travers le tuyau capillaire et d'entrer en contact avec KOH contenue dans le vase A.

Les gaz non absorbés par KOH pressent sur la solution qui remonte dans le vase à cylindre plongeur B, jusqu'à ce qu'elle bouche le tube étroit qui se trouve dans le cylindre plongeur, lui-même suspendu au levier enregistreur.

Si la solution caustique remonte davantage, le cylindre plongeur subit un

Digitized by Google

mouvement ascensionnel par suite de l'air enfermé au-dessous et cela d'autant plus que KOH monte.



Coupe verticale Coupe transversale

Fig. 2 et 3.
Enregistreur Ados (Modèle G). — Détails des corps de pompe.

La solution de KOH s'élèvera d'autant plus haut qu'il y a moins de CO^2 absorbé par elle.

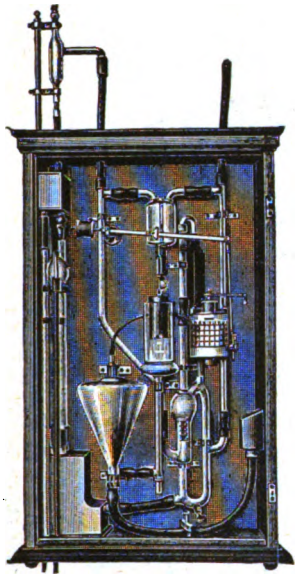
Le cylindre plongeur qui s'élève étant fixé au levier enregistreur, la plume trace sur le papier fixé sur le tambour du mouvement d'horlogerie O, faisant une rotation en 24 heures, des traits d'autant moins longs que la quantité de CO^2 est plus élevée.

Au moment où la glycérine est montée jusque dans le tube étroit se trouvant dans C, l'eau a atteint le point le plus élevé du siphon G qui, laissant écouler l'eau, permet à la glycérine de rentrer au récipient mesureur C dans la chambre K.

Les gaz analysés pénètrent du vase A dans C et sont aspirés par l'injecteur aussitôt que les communications avec C et E deviennent libres.

Digitized by Google

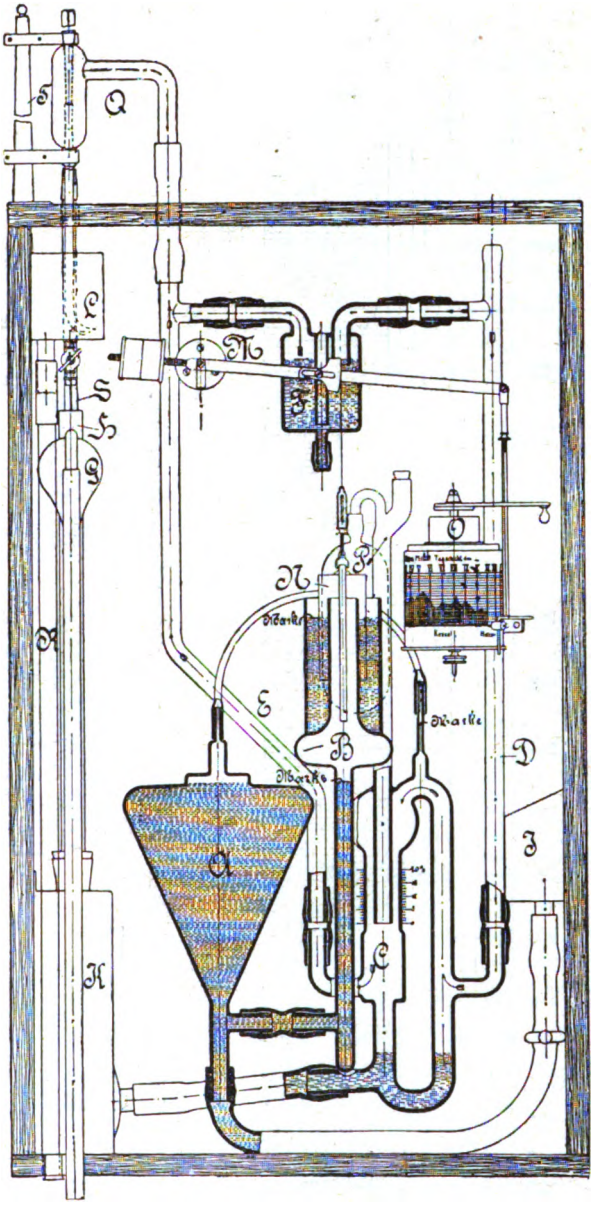
Lors de la fermeture du récipient mesureur C vers D et E, les gaz sont aspirés continuellement par l'injecteur Q, au travers du vase de sûreté F.



Elévation.

Fig. 4.

Enregistreur analyseur Ados (Modèle F).



Coupe longitudinale.

Fig. 5.

Enregistreur analyseur Ados. (Modèle F) mu par l'eau.

La fig. 6 donne un diagramme relevant les teneurs en CO^2 des gaz brûlés provenant d'une chaufferie, pendant vingt quatre heures.

Pour éviter l'entraînement des fumées, des poussières très ténues, de l'humidité dans le gaz et par suite à l'intérieur de l'analyseur enregistreur, il est bon de faire précéder cet appareil par un épurateur qui peut être constitué de matériaux très différents.

Digitized by Google

La fig. 7 donne un type d'épurateur à laine et sciure de bois avec, à la partie inférieure, une couche de glycérine formant garde hydraulique.

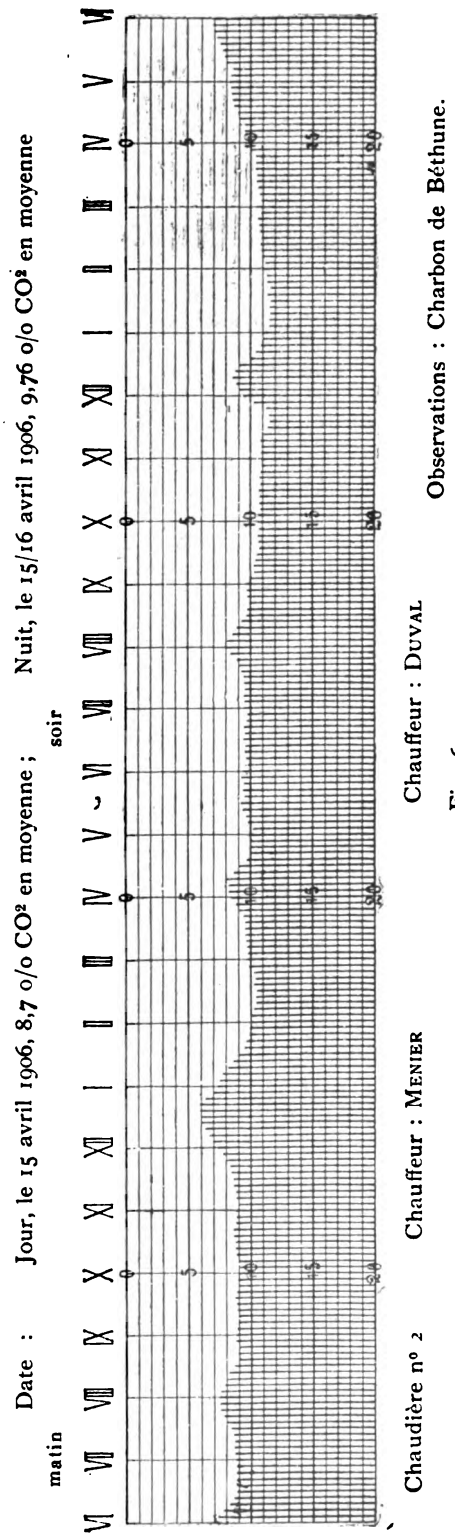


Fig. 6.
Diagramme donnant les résultats enregistrés par l'analyseur Apos.

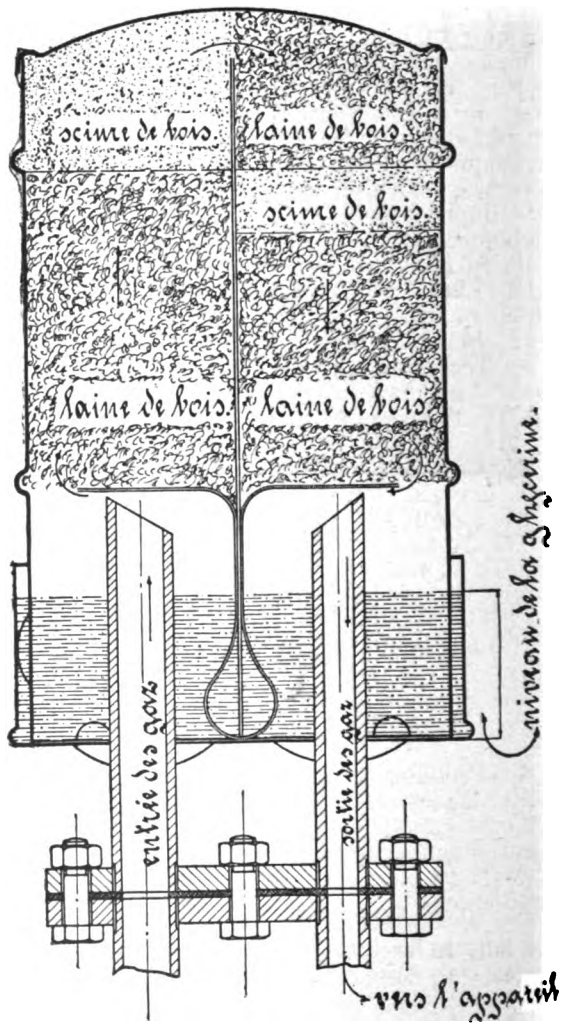


Fig. 7.
Epurateur éliminateur des poussières et de l'humidité entraînées par les gaz à analyser.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

Die elecktrochemischen deutschen Reichs Patente, par Dr P. FERCHLAND et Dr P. REHLÆNDER. Un vol. in-8 de 230 p. avec 124 fig. Prix : 12 fr. 50. Halle, lib. Wilhelm KNAPP (1906).

Les brevets pris sur l'électrochimie dans la seule Allemagne sont très nombreux. Les auteurs ont cru rendre un service à tous ceux qu'intéresse la question des antériorités et des revendications en écrivant ce volume qui comprend tout ce qui a été breveté concernant l'électrochimie jusqu'à son apparition. Leur idée est, en effet, assez bonne, car, si les brevets modernes sont relativement faciles à avoir, il n'en est pas de même des anciens dont plusieurs sont épuisés. La partie concernant la chimie minérale a été rédigée par le Dr FERCHLAND et la partie traitant de la chimie organique a été faite par le Dr REHLÆNDER. Voici l'ordre de classement qu'ils ont adopté :

Chimie minérale. — I. Métaux légers.
II. Alcalis et halogènes.
III. Liquides décolorants et hypochlorites.
IV. Sels oxydés.
V. Terres alcalines.
VI. Carbures.
VII. Décomposition de l'eau.
VIII. Ozone.
IX. Combinaisons azotées.
X. Métaux lourds.
XI. Combinaisons des métaux lourds.
XII. Appareils.
XIII. Fours.
XIV. Divers.

Chimie organique. — I. Aniline.
II Benzidine et produits intermédiaires.
III. Paramidophénol.
IV. Colorants et produits intermédiaires.
V. Produits pharmaceutiques.
VI. Divers.

Le volume complète très heureusement, comme tome XXIV, la série des « Monographien für angewandte Elektrochemie ». Dr A. G.

Le lait, la crême, le beurre, les fromages, par L. LINDET, Docteur ès sciences, Professeur à l'Institut national agronomique. Volume grand in-8° (25 × 16) de X-347 pages, avec 10 fig. ; 12 francs. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1907).

Quand on étudie le développement d'une production agricole, l'attention se porte naturellement sur deux points : d'une part sur les quantités produites pour la consommation, d'autre part sur les transformations que cette industrie fait subir aux produits, avant de les présenter au consommateur.

Ce n'est pas du côté d'une plus grande production qu'il faut envisager les progrès accomplis, pendant ces dernières années, par l'industrie laitière ; c'est bien plutôt le développement scientifique de cette industrie qu'il convient d'admirer. A une technique souvent habile, toujours routinière succède tous les jours une direction scientifique, et aucune industrie n'emprunte à un plus grand nombre de sciences les conseils dont elle a besoin. L'Agriculture et la Zootechnie lui assurent la production d'un lait riche et sain : la Mécanique, la Physique, la Chimie, la Bactériologie président à la conservation de ce lait, à sa transformation en crême, en beurre, en fromages, en sous-produits : caséine, laits fermentés, etc., à l'analyse des produits et à la recherche de leur pureté. Enfin, au moment même de la fabrication et de la vente des produits, la Science sociale intervient, et c'est à l'organisation des Sociétés coopératives, des moyens de transports, etc., que certains centres de production doivent leur prospérité.

Cet ouvrage a pour but de faire ressortir l'état actuel de nos connaissances sur la constitution du lait, sur les méthodes d'analyse qui permettent de déceler sa valeur et sa pureté, sur les principes scientifiques et les pratiques des différentes transformations que l'industrie lui fait subir.

Voici la table des matières de cet intéressant ouvrage :

Chap. I. LE LAIT. « Les éléments du lait ; sa constitution ». La matière grasse. Le sucre de lait, lactose ou lactine. Les matières azotées. (Caséine. Lacto-albumine. Lacto-globuline. Peptones. Nucléines, nucléones. Lécithines. Acide azotique et urée.) L'acidité. Les sels, les phosphates, les citrates. Les ferments solubles du lait. Constitution du lait. Eléments en suspension, globules gras. Eléments colloïdaux. Eléments en solution. « Analyse des caractères du lait et dosage de ses éléments chimiques ». Densité. Odeur et saveur. Opacité. Viscosité. Dosage des matières solides ou extrait. Dosage de la crême. Dosage de la matière grasse ou beurre. Dosage du lactose. Dosage de la matière azotée. Dosage de l'acide citrique. Dosage de

Digitized by Google

l'acidité. Dosage des cendres totales et de leurs éléments. « Composition centésimale du lait des différents animaux. Influences qui font varier cette composition ». Composition moyenne des laits. Lait de vache, de brebis; de chèvre, de jument, de chamelle. Influence de la race. Variations individuelles. Variations journalières. Influence de l'âge, du nombre de parts et de l'époque de la lactation. Influence de l'alimentation. Emploi des aliments aqueux. Rôles des matières grasses. Rôles des hydrates de carbone et des matières azotées. Rôle des sels. Le jeûne. Conclusions. Influence de la fréquence des traites. Influence du travail. Influence des conditions atmosphériques. Influence de la castration. Influence du rut. Influence du moment de la traite. Modifications de la composition au cours de la traite. « Falsifications et altérations du lait ». Fraude par écrémage et mouillage. Crémomètres et lacto-densimètres. Procédés basés sur la mesure de la densité et de l'extrait du lait ou du lactosérum, de la matière grasse, etc. Procédés QUESNEVILLE, LESCŒUR, LOUISE et RIQUIER, GÉNIN, etc. Cryoscopie ou abaissement du point de congélation. Réfractométrie. Mesure de la résistance électrique ou résistivité. Viscosité. Emploi du papier buvard. Vitesse de caillage du lait par la présure. Recherche des nitrates. Recherche de l'ammoniaque. Addition frauduleuse de graisses étrangères. Recherche du lait de vaches dans le lait des autres animaux. Constatation et mesure de l'altération spontanée du lait. Tyrothrix et ferments lactiques ; mesure de l'altération produite par ces microbes. Laits visqueux et filants. Laits amers. Laits colorés par des produits microbiens ; lait rouge, bleu, jaune. Laits savonneux. Examen de l'altération du lait par la recherche des produits réducteurs. Examen de l'altération et du mouillage par la recherche de l'ammoniaque. Examen de la qualité des laits, eaux et présures par la recherche des gaz. Distinction entre le lait chauffé et le lait cru. Recherche des antiseptiques ajoutés au lait. Bicarbonate de soude. Acide benzoïque. Acide salicylique. Acide borique et borates. Fluorures et fluoborates. Formol. Eau oxygénée. Rocou, curcuma et safran. Bichromate de potasse. Analyse des laits caillés et conservation des échantillons destinés à l'expertise. « Conservation du lait ». Travail à la laiterie et transport du lait. Propreté de la laiterie. Tamisage. Refroidissement. Transports. Conservation par refroidissement et congélation, Conservation par chauffage ; pasteurisation, stérilisation. Partie historique. Action de la chaleur sur les éléments du lait. Pasteurisation. Stérilisation. Fixation des globules gras avant stérilisation. Conservation par les antiseptiques. Conservation par évaporation ; lait concentré ou condensé. Partie historique. Lait condensé et sucré ; sa composition ; son analyse. Lait condensé non sucré. Conservation par dessiccation. — Chap. II. LA CRÊME ET LE LAIT ÉCRÉMÉ. « Ecrémage spontané. Ecrémage centrifuge ». Partie historique. L'écrémage centrifuge. Le bol. Les cloisonnements. Rotation du bol. Alimentation en lait et évacuation des produits. Travail d'écrémage. « La crème. Le lait écrémé ». Composition du lait écrémé. Emploi à l'alimentation humaine. Emploi du lait écrémé en nature. Lait écrémé concentré et en poudre. Fabrication des fromages maigres. Laits fermentés. Emploi du lait écrémé à l'alimentation du bétail. La caséine et ses emplois. Les boues d'écrémeuses. — Chap. III. LE BEURRE. « Maturation de la crême ». Partie théorique. Partie pratique. Ensemencement des crêmes fraîches. Ensemencement des crêmes pasteurisées. « Fabrication du beurre ». Théorie du barattage. Barattage de la crême et délaitage du beurre. Barattage continu au radiateur. Pétrissage, lissage, mélanges et moulage des beurres. Rendements en beurre. « Composition du beurre et du lait débeurré ». Le beurre. Le lait débeurré ou babeurre. « Analyse du beurre et ses falsifications ; surcharge d'eau ; addition de margarine, de beurre de coco, etc. ». Dosage d'eau. Dosage de la matière grasse, de la caséine, du lactose, des sels, etc. Oléoréfractométrie. Cryoscopie. Densité. Température critique de dissolution, ou indice de CRISMER. Poids moléculaire des acides gras ou chiffre de saponification, ou indice de KŒTTSTORFER. Acides volatils ; indice de REICHERT-MEISSL-WOLNY. Acides volatils solubles et insolubles ; Méthode de MUNTZ ou des stations agronomiques. (Méthode de REICHERT-MEISSL-WOLNY. Méthode de MUNTZ ou méthode officielle des stations agronomiques. Méthode de MUNTZ et COUDON. Méthode de WIJMAN et REIJST ou méthode des indices argentiques. Résultats.) Acides insolubles totaux. (Indice de HEHNER. Méthode de MUNTZ. Méthode de BELLIER. Acides solubles. Indice de PLANCHON. Acides solubles dans l'alcool ; Méthode de ROBIN. Indice d'iode ou indice de HUBL. Dosage de l'acide oléique. Recherche des huiles végétales. Constatation des graisses étrangères par la recherche des substances dites révélatrices. « Rancissure du beurre ». Phénomènes d'oxydation, phénomènes de dé-

Digitized by Google

doublement. « Conservation du beurre et recherche des conservateurs employés. Recherche des colorants ». Conservation par le froid, par la chaleur, par le sel, par l'acide boriqué, les fluorures, fluosilicates, fluoborates, l'acide salicylique, le formol, etc. Recherche des colorants. — Chap. IV. LES FROMAGES. « La présure et son action ». Origines de la présure. La coagulation du lait. Théories physiques. Théories chimiques. Influence des conditions extérieures sur le caillage. Influence de l'acidité, des quantités de présure, de la température, des sels, des antiseptiques ; influences individuelles et retards à la coagulation. « La maturation des fromages considérée au point de vue microbiologique ». La caséase. Les tyrothrix. Les ferments lactiques. Les microcoques. Les ferments butyriques. Les moisissures. Les levures. Travail au moyen des ferments sélectionnés. « La maturation des fromages considérée au point de vue chimique ». Solubilisation progressive de la caséine et formation d'ammoniaque. Formation d'acides volatils. Fermentation de la matière grasse. « Principes de la fabrication des fromages ». Généralités. Préparation de la présure. Caillage du lait. Préparation du lait à l'emprésurage. Emprésurage. Séparation du caillé et du petit lait. Egouttage pendant la mise en moules. Sabrage et égouttage pendant la mise en moules. Même travail avec addition de moisissures. Même travail avec mise en fermentation, salage, réchauffage, préalablement à la mise en moules. Sabrage et cuisson du caillé dans le petit lait préalablement à la mise en moules. Salage des fromages. Séchage et cavage des fromages. Camembert, Brie, Coulommiers, etc. Livarot, Pont-l'Evêque, Maroilles, Gérômé, etc. Hollande, Port Salut, Cantal, etc. Roquefort, Gorgonzola, etc. Gruyère, Emmenthal. « Analyse, composition et altération des fromages ». Analyse des fromages. Eau. Matière grasse. Matières azotées, ammoniaque, acides volatils. Cendres et sel marin. Composition des fromages. Altération des fromages ; l'amertume. « Le petit lait et son utilisation ». Composition chimique. Utilisation du petit lait. Extraction de la matière grasse. Préparation du serai ou séré. Alimentation des porcs. Extraction du sucre de lait. Préparation de l'acide lactique. — INDEX ALPHABÉTIQUE.

Fabrication des colles et gélatines, par J. FRITSCH, ingénieur-chimiste, lauréat de la Société d'Encouragement. 1 vol. in-12 broché avec fig., 3 fr. 50. Lib. H. DESFORGES, Paris (1907).

Voici la table des matières de ce petit ouvrage.

PREMIÈRE PARTIE. — Colles d'origine animale. — Chapitre premier : « La gélatine ». — Nature de la gélatine.

Chapitre II : « Fabrication de la colle d'os en autoclave ». — Broyage et lavage des os. — Extraction de la colle d'os. — Fabrication par chaudières non jumelées. — Fabrication par pression artificielle. — Clarification des bouillons : méthodes à l'alun, aux sels de chrome, à la caséine ; méthode WIDMER ; méthode au phospho-sulfite de chaux ou d'alumine ; méthode au permanganate de potasse ou de chaux. — Considérations sur la clarification. — Evaporation des bouillons de colle. — Décoloration des jus. — Colles mixtes. — Moulage. — Découpage. — Mise en gelée de la colle par le procédé COOPER HEWITT. — Séchage de la colle. — Séchage en poudre ; séchage en feuilles. — Séchoirs. — Lustrage et marquage de la colle. — Traitement des os gélatinés.

Chapitre III : « Fabrication de phosphate de chaux. Extraction de l'osséine ». — Acidulation des os. — Traitement à l'acide. — Précipitation. — Dessiccation de l'osséine. — Conversion de l'osséine en gélatine. — Clarification. — Acidulation des os par l'acide sulfureux.

Chapitre IV : « Fabrication de la colle de peau (colles-matières) et de la colle de poisson ». — Conservation des déchets de peaux. — Les débris de cuir. — Cuisson des colles-matières. — Clarification et blanchiment de la gélatine. — Blanchiment de la colle. — Le coulage en tablettes. — Dessiccation de la gélatine. — Colle de poisson.

Chapitre V : « Aperçu théorique du collage. — Méthodes d'essai des colles ». — Théorie du collage. — Méthodes d'essai des colles. — Observations pratiques sur l'emploi des colles animales. — Colle liquide, sa préparation.

DEUXIÈME PARTIE. — « Matières adhésives d'origine végétale ». — Chapitre VI : « Gomme arabique ». — Origine de la gomme arabique. — Composition et propriétés chimiques de la gomme. — Récolte de la gomme arabique. — Blanchiment des gommes. — Essai des gommes. — Mode d'emploi des solutions de gomme pour le collage.

Chapitre VII : « L'amidon ». — Nature et propriétés de l'amidon. — Fabrication de l'amidon. — Transformation de l'amidon en empois. — Transformation de l'amidon en colle au moyen des réactifs chimiques. — Amidon soluble.

Chapitre VIII : « La dextrine ». — Nature de la dextrine. — Essai de la

Digitized by Google

colle de dextrine. — Adhésifs d'autre provenance. — Gluten.

TROISIÈME PARTIE. — Recettes de colles liquides et d'adhésifs divers. — Chapitre IX. — Colle liquide pour métaux. — Colle liquide universelle. — Colle à bouche. — Colle à bouche en tablettes. — Colle pour coller verre sur bois. — Colle pour joailliers. — Colle pour verre, bois, métaux. — Colle pour porcelaine et pour verre. — Colle au chrome. Colle à la glycérine. — Colle d'amidon. — Colle de pâte. — Colle adragante. — Collodion. — Viscose. — Adhésifs pour le papier et les cartonnages fins. — Adhésif pour coller les timbres-poste. — Adhésif pour rendre inviolable les correspondances. — Adhésif pour coller les photographies. — Adhésif pour coller du papier sur du fer-blanc. — Adhésif pour coller du tissu sur cuir ou bois. — Colle de caséine. — Nouveau mode de préparation de la caséine. — Autre procédé pour obtenir des solutions de caséine pure. — Colle ordinaire à la caséine. — Colle à la caséine se conservant longtemps. — Colle à la caséine et au borax. — Colle au gluten. — Colle à la fibrine du sang.

Guide de préparations organiques à l'usage des étudiants, par Emil FISCHER, professeur de Chimie à l'Université de Berlin. Traduction autorisée d'après la septième édition allemande, par H. DECKER et G. DUNANT. In-16 (19 × 12) de XVII-110 pages, avec 19 figures ; 2 fr. 50. Librairie GAUTHIER-VILLARS, Paris (1907).

Préface des traducteurs. — Près de vingt ans se sont écoulés depuis l'impression de la première édition de ce petit guide. La septième édition, dont nous donnons ici la traduction littérale, représente donc l'expérience pédagogique retirée de l'enseignement pratique d'un quart de siècle dans les laboratoires de M. FISCHER.

Pendant plusieurs années, nous avons eu l'occasion d'employer ce manuel dans l'enseignement journalier, à côté d'autres guides semblables publiés par d'autres auteurs. Nous en avons retiré la conviction que le Livre de FISCHER surpassait de beaucoup ces derniers, aussi bien par le choix et l'ordre des préparations au point de vue pédagogique, que par la clarté et la précision de ses indications.

Depuis quelques années, un certain mouvement s'est produit, défavorable à l'emploi des manuels pour l'enseignement au laboratoire. Il arrivait souvent, en effet, que les étudiants faisaient toutes les préparations machinalement, sans s'occuper de la littérature et sans se donner la peine d'observer les phénomènes qui se produisaient au cours de l'expérience. Nous trouvons que les manuels, donnant des indications théoriques, ont le tort de ne pas forcer l'étudiant à chercher lui-même dans les Ouvrages de Chimie organique l'explication des opérations qu'il effectue ou à remonter jusqu'à la littérature originale. D'autres guides tombent dans l'extrême opposé, en ne donnant que des préparations faciles, qui ne présentent ni intérêt théorique, ni graduation méthodique des difficultés expérimentales. Etant donné le développement considérable qu'a pris l'enseignement dans les laboratoires, l'emploi d'un guide est devenu indispensable. Il représente une grande économie de temps et de travail mécanique pour l'assistant et lui permet, par ce fait même, de diriger ses efforts vers le développement d'une certaine dextérité manuelle et de la faculté d'observation, qualité indispensable à un chimiste.

Si l'on exige de l'étudiant qu'il se soit renseigné, sur les réactions et les substances, avant de commencer la préparation, on n'aura pas à se plaindre des résultats de l'emploi de ce manuel.

Premier Congrès de la Société internationale de chirurgie. Bruxelles, 18-23 septembre 1905. Procès-verbaux, rapports et discussions ; par le Dr A. DEPAGE, in-8°, Bruxelles, imprim. HAYEZ (1906).

Ce premier volume renferme les Statuts de la nouvelle société, la liste de ses membres, et de nombreux mémoires de chirurgie publiés par des chirurgiens éminents de tous les pays. C'est un livre très intéressant à consulter pour le médecin ou le chirurgien qui veut se tenir au courant de la science médico-chirurgicale.

Dr GILLOT.

Leçons de chimie générale à l'usage des classes de mathématiques des lycées et des collèges. F. E. ADAM, professeur au lycée Saint-Louis, et Th. ADAM, professeur au lycée de Calais. In-12 de 316 p. Paris, libr. Ch. DELAGRAVE (S. M.)

Cet ouvrage renferme les principes généraux et les lois de la chimie, les systèmes de notation, de classification des éléments et les généralités sur les principaux composés usuels minéraux et inorganiques, le tout exposé avec clarté, et en harmonie avec les travaux les plus récents de la chimie.

Dr GILLOT.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

L'enseignement de H. Sainte-Claire-Deville

L'ŒUVRE DE MOISSAN [1]

PAR H. LE CHATELIER,
Membre de l'Institut,
Professeur à la Sorbonne,

Mesdames, Messieurs,

En prenant pour la première fois la parole dans cette enceinte, je veux reporter tout d'abord ma pensée avec un profond sentiment de reconnaissance vers un des maîtres qui ont illustré l'enseignement de la chimie à la Sorbonne : Henri SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Je lui dois ma formation intellectuelle scientifique, indirectement par suite, l'honneur d'avoir été appelé à lui succéder ici.

Vous m'excuserez de faire un retour vers ce passé déjà lointain et de m'arrêter quelques instants à des souvenirs de jeunesse toujours vivants dans ma pensée. Henri SAINTE-CLAIRE-DEVILLE était un des meilleurs amis de mon père. Ce dernier m'emmenait souvent le dimanche, pendant mes années de collège, aux fameuses réunions du laboratoire de l'Ecole Normale où j'entendais tantôt discuter les problèmes les plus élevés de la science, tantôt aussi raconter les plus folles histoires. J'avais lu et relu toutes les publications de l'illustre chimiste. Leur connaissance n'avait pas été étrangère à mes premiers succès. Aussi avais-je un vif désir de suivre d'une façon complète son enseignement. Une fois sorti de l'Ecole Polytechnique et libre de mes mouvements, je me précipitai vers la Sorbonne, espérant y trouver un exposé magistral des nouvelles doctrines chimiques.

J'éprouvai, je ne puis le nier, une certaine désillusion ; le cours de chimie était certainement très amusant, mais était-il très sérieux ? D'anciens camarades de collège entrés à l'Ecole Normale et retrouvés au cours de SAINTE-CLAIRE-DEVILLE me faisaient part de leurs doléances. Il leur eût été impossible de préparer utilement l'examen de licence, si les conférences faites par DEBRAY à l'intérieur de l'Ecole Normale n'étaient venues combler les lacunes trop nombreuses du cours de la Sorbonne. En fait, les anecdotes y tenaient une large place.

L'histoire du chien et de l'os, par exemple, nous amusait beaucoup, surtout mimée comme elle l'était par SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Un chien et un os sont en présence, que va-t-il arriver ? Au point de vue expérimental, cela est très simple : l'os et le chien se rapprochent, progressivement, puis finissent par se confondre pour ne plus faire qu'une seule masse ; c'est l'exemple frappant de la combinaison chimique. L'acide sulfurique et la potasse, mis en présence, se fondent de même pour ne plus faire qu'un seul corps. Mais quelle est la raison du phénomène ? Ici commencent les difficultés sérieuses. On dit habituellement : le chien aime l'os, il a de l'affinité pour l'os, mais n'est-ce pas plutôt l'os qui a de l'affinité pour le chien ? En s'en tenant à l'expérience brute, rien ne justifie une conclusion de préférence à l'autre. En fait nous raisonnons par analogie. Le chien ressemble à l'homme plus que ne le fait l'os, c'est donc au chien qu'appartient l'honneur d'avoir des sentiments personnels. Mais dans le cas de l'acide sulfurique et de la potasse, lequel est le plus noble, le plus voisin de l'homme ? Puis au fond, quand nous avons dit que la potasse et l'acide sulfurique ont une affinité réciproque, avons-nous en réalité exprimé une idée, n'avons-nous pas plutôt employé un mot dépourvu de signification précise, rappelant seulement sous une forme plus vague le fait expérimental observé. Et à cette occasion, SAINTE-CLAIRE-DEVILLE développait et nous inoculait son antipathie profonde pour les théories dites scientifiques, où les mots creux remplacent trop souvent les idées absentes.

Il y avait encore l'histoire du phosphore noir. Un préparateur de THÉNARD avait découvert une nouvelle variété de phosphore. Ce préparateur, vieux routier des laboratoires de chimie, gardait précieusement le ballon et le morceau de phosphore

1. Leçon d'ouverture du cours de chimie générale professé à la Sorbonne par M. LE CHATELIER, d'après la *Revue Scientifique*.

Digitized by Google

de la première expérience et l'expérience répétée réussissait toujours avec le même succès. Un jour malheureusement, le ballon fut cassé par un garçon maladroit et jeté avec son phosphore. Il ne fut plus possible de refaire le phosphore noir, au moins pendant de longues années. On finit cependant par découvrir la raison de la coloration noire du phosphore et le moyen de la reproduire, elle était due à une trace de mercure; le merveilleux ballon qui faisait jadis le phosphore noir était un ballon sale renfermant un peu de mercure. Et SAINTE-CLAIRE-DEVILLE prenait texte de cette anecdote pour montrer combien sont nombreuses les circonstances dont dépend le succès de l'expérience chimique, même la plus simple; combien nombreuses les causes d'erreurs dans les conséquences que nous tirons de nos expériences.

Je pourrais prolonger cette énumération d'anecdotes plaisantes, mais ces deux exemples suffisent pour mettre en lumière la méthode d'enseignement de SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Si, après trente-cinq ans, ces souvenirs sont restés aussi vivement présents à ma mémoire, et à celle sans doute de beaucoup d'autres auditeurs du cours, c'est qu'à l'origine, une impression profonde avait été produite dans notre esprit, impression subie inconsciemment par nous, mais voulue de la part du professeur. Par une action plus vive sur notre imagination, SAINTE-CLAIRE-DEVILLE nous obligeait ainsi à faire un effort personnel de réflexion. Il nous amenait à penser, à remonter des faits particuliers aux notions générales. Tandis que nous écoutions en souriant ses histoires et les jugions bien peu sérieuses, notre intelligence se trouvait à notre insu façonnée dans un certain moule, dont l'empreinte devait subsister pour notre existence entière. C'est bien là le but essentiel de l'enseignement oral; pour apprendre uniquement des listes de faits, les livres suffisent.

L'objet essentiel de mon enseignement sera également de chercher à vous faire penser; je voudrais moi aussi jeter dans votre esprit les germes féconds de quelques idées, avec l'espoir de les voir se développer ensuite et fructifier sous l'action de votre seul effort personnel. Chaque fait isolé cité au cours sera destiné à servir de point d'appui à quelque notion plus générale. Si vous ne voyez pas de suite paraître l'idée derrière le fait matériel, prenez patience et attendez que le rapprochement d'une série de faits analogues la fasse naître d'elle-même. Au besoin, si je n'ai pas réussi à la mettre suffisamment en lumière, vous paierez de votre personne et ferez un effort pour la dégager.

N'attendez pas cependant de ma part des histoires amusantes, je n'ai pas l'intention d'imiter sur ce point Henri SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, je ne saurais réussir dans ce genre. On ne doit pas forcer sa nature; vous connaissez la fable de l'Ane et du Petit Chien. Mais il y a heureusement en fait de méthodes d'enseignement, comme en toutes choses, plusieurs chemins pour conduire au même but.

Les idées dans notre entendement peuvent avoir des objets multiples. Celles du peintre ne sont pas celles du mathématicien. Il ne sera pas inutile de préciser dès le début de ce cours les idées sur lesquelles je désire particulièrement diriger vos efforts et de vous indiquer ainsi l'orientation de mon enseignement. Je me propose de faire ici un cours de chimie scientifique. Bien qu'on appelle d'une façon générale la chimie une science, toutes ses branches ne sont pas scientifiques au même degré. La métallurgie, la céramique sont des branches très importantes de la chimie, mais on attribue le plus souvent à leurs méthodes un caractère plutôt empirique. Dans une autre direction, l'étude descriptive des propriétés des différents corps est certainement très utile pour le développement ultérieur de la science, mais elle ne constitue en aucune façon la science proprement dite.

Pour définir la science, le plus simple est de suivre la voie historique, de rappeler les étapes successives de notre esprit, quand il s'élève de la connaissance concrète des objets matériels aux notions abstraites, aux idées scientifiques.

Au premier examen du monde ambiant, nous éprouvons un sentiment d'écrasement devant l'immensité du nombre des phénomènes se déroulant devant nos yeux. Il nous est impossible de songer à en acquérir la connaissance complète, nous ne pouvons jamais embrasser d'un coup d'œil qu'une étendue limitée du monde où nous vivons, qu'une période infiniment petite du temps, qui s'écoule constam-

Digitized by Google

ment sans jamais recommencer. Nous semblons donc condamnés à ignorer toujours le plus grand nombre des faits matériels, faute d'être présents à l'endroit et au moment voulu pour les observer.

Mais une étude plus attentive nous fait rapidement reconnaître l'existence de certaines relations entre tous les faits observables; nous voyons, par exemple, le jour et la nuit se succéder périodiquement, le faire de même en tous les points où nous pouvons nous transporter. Cette simple observation étend d'une façon inouïe notre puissance de connaître; nous pouvons penser que la succession observée par nous dans une étendue limitée du temps et de l'espace se produit certainement de la même façon dans tous les temps et dans tous les lieux; nous acquérons ainsi le moyen de connaître des phénomènes échappant complètement à nos moyens d'observation directs.

En continuant cette étude attentive du monde, d'autres relations se révèlent bientôt à notre esprit: les relations d'analogies; celles qui existent, par exemple, entre tous les membres d'une même famille d'animaux, comme les quadrupèdes. L'acquisition de cette notion nous permet ensuite, d'après les examens d'ossements fossiles trouvés dans le sol, de parvenir à une connaissance assez précise d'animaux préhistoriques qu'aucun homme n'a jamais pu observer.

Bientôt nous découvrons entre les divers phénomènes des relations de causalité, par lesquelles nous pouvons d'un certain nombre de faits conclure à la production d'autres faits résultants.

Ces diverses relations de succession, d'analogie, de causalité existant entre les divers faits matériels, c'est-à-dire ce que l'on appelle les *lois des phénomènes naturels,* constituent précisément l'objet des études de la science.

Ces relations, ces lois doivent, quand elles sont complètement connues, pouvoir s'exprimer sous forme d'équations algébriques reliant d'une façon nécessaire les grandeurs de certaines quantités mesurables. La loi de MARIOTTE et de GAY-LUSSAC en physique en est un exemple bien connu. Cette loi sous sa forme algébrique:

$$PV = nRT$$

exprime les liaisons nécessaires existant entre la pression P, le volume V, la température T et le nombre de poids moléculaire n.

De même, en chimie, le degré de dissociation de l'eau est une fonction, incomplètement connue peut-être, mais certainement déterminée, de divers facteurs élémentaires, la pression, la température, le rapport des masses d'hydrogène et d'oxygène.

L'objet essentiel de la science est d'arriver à mettre en lumière ces lois numériques.

D'après cette définition de la science chimique, vous pourriez penser que mon enseignement se réduira à la discussion d'un certain nombre de formules algébriques, comme le fait la mécanique rationnelle. Eloignez cette crainte de votre esprit. Nous ne pouvons actuellement énoncer avec la précision des formules algébriques qu'un trop petit nombre des lois de la chimie; très peu sont connues aujourd'hui; nous sommes obligés dans la plupart des cas de nous contenter des relations qualitatives grossièrement approchées.

Mais la chimie serait-elle assez avancée pour permettre un enseignement analogue à celui de la géométrie analytique ou de la mécanique rationnelle que je n'imiterais pas néanmoins les méthodes d'enseignement actuellement acceptées pour ces sciences, car leur avantage me semble très problématique. Une relation algérique, et en général toute formule exprimée dans un langage abstrait, n'a de valeur que si elle éveille dans l'esprit une idée nette, si elle permet de voir d'un seul coup d'œil les nombreux phénomènes matériels résumés dans un mot, dans un symbole. Pour atteindre ce résultat, il est indispensable de faire précéder l'énoncé de chaque loi de l'étude détaillée d'un grand nombre de ses applications particulières. Faute de cette précaution, l'énoncé d'une loi ne constitue qu'un vain bruit dans l'oreille, incapable d'éveiller dans l'entendement aucune idée définie. Je vous promets donc de n'employer que très rarement dans mon cours des for-

Digitized by Google

mules mathématiques. Nous tâcherons cependant de nous avancer aussi loin que possible dans les voies pouvant conduire vers ces formules précises, c'est-à-dire vers la science proprement dite.

Du moment où le but final de la science est la connaissance de relations algébriques entre un certain nombre de grandeurs mesurables, la mesure de ces grandeurs doit de toute nécessité être l'objet des préoccupations incessantes du chimiste. C'est là un point sur lequel je ne saurais assez vivement attirer votre attention. Pendant longtemps les alchimistes se sont contentés de l'œil, du pouce et du nez pour interprêter les résultats de leurs expériences, et ils ne sont pas arrivés à créer même un embryon de science, à soupçonner aucune relation, même qualitative, entre les divers phénomènes chimiques. Au contraire, l'emploi systématique de la balance par LAVOISIER lui a permis de reconnaître des lois précises, celle de conservation de la masse, celle de conservation des éléments, à la découverte desquelles il doit d'être considéré comme le véritable fondateur de la science chimique.

La balance ne suffit pas cependant pour le complet développement de la chimie. Toutes les propriétés physiques des corps interviennent dans notre connaissance de la matière et de ses transformations. Elle sont toutes également intéressantes à mesurer. La densimétrie, la calorimétrie, la thermométrie sont devenues aujourd'hui d'un usage courant dans les laboratoires de chimie. Cela ne suffit pas encore. Les mesures optiques des cristaux, les mesures de résistance électrique et de dilatation thermique ne sont pas moins précieuses.

La chimie sans mesures n'est pas une science, c'est un art venant se classer à côté de la cuisine, et encore d'une mauvaise cuisine, car il y a des cuisinières capables de se servir d'une balance et d'une montre. Il est donc indispensable aujourd'hui pour les chimistes de se familiariser avec toutes les mesures physiques. J'engage vivement ceux d'entre vous qui préparent le certificat de chimie générale à prendre également ceux de physique et de minéralogie, ou en tout cas à suivre les manipulations correspondantes. Cela est plus utile à mon avis même que les manipulations proprement dites de chimie. On peut, en effet, à tout âge, apprendre à connaître par la pratique les propriétés des différents corps, mais l'on ne réussit plus à s'assimiler les méthodes de mesures dépendant de connaissances scientifiques variées.

*
* *

Avant d'aborder l'objet proprement dit de mon cours, j'ouvrirai une parenthèse et je consacrerai cette première leçon à vous rappeler les services rendus à la science par mon illustre prédécesseur, MOISSAN. C'est là une tradition de notre enseignement supérieur, à laquelle je me garderais de manquer. Le développement de la science constitue une chaîne ininterrompue, les derniers venus s'appuient nécessairement sur les travaux de leurs prédécesseurs. Il est juste qu'avant de marcher dans des voies nouvelles, ils s'attachent à rappeler le chemin parcouru par leurs devanciers.

Fidèle au programme tracé dès le début de cette leçon, je m'efforçerais de rattacher à une idée plus générale le résumé de l'œuvre scientifique de MOISSAN. Je voudrais faire ressortir la raison de ses succès si brillants et si rapides, de façon à en tirer un enseignement pour ceux d'entre vous qui ont quelque ambition, et j'espère que vous en avez tous.

MOISSAN naquit à Paris, le 28 septembre 1852; il mourut le 20 février 1907 après y avoir accompli toute sa carrière, remporté tous ses succès.

FRÉMY avait créé au Muséum d'histoire naturelle un laboratoire pour la formation des jeunes chimistes; c'est là que MOISSAN commença à travailler sous la direction de DEHÉRAIN, son maître d'abord, plus tard son ami. Il y prit cet amour de la science expérimentale dont il sut ensuite tirer un si brillant parti. Son premier mémoire date de 1874, il avait alors 22 ans, c'est une étude faite en collaboration avec DEHÉRAIN sur la respiration des plantes. Aussitôt maître de ses actions, il renonça à la chimie végétale pour orienter ses études vers la chimie minérale, fort

Digitized by Google

délaissée à cette époque; il s'y consacra avec passion et réussit à lui donner un nouvel éclat.

Ses premières recherches véritablement personnelles portèrent sur les oxydes du fer. Il les entreprit sur le conseil de DEBRAY. Elles firent, en 1877, l'objet d'une communication à l'Académie des Sciences et plus tard, en 1880, formèrent sa thèse de doctorat. Entre temps, il étudiait les composés du chrome, la formation des amalgames des métaux de la famille du fer; ces études l'occupèrent jusqu'en 1884. Ce sont de bons travaux pour un débutant, mais aucun d'eux n'aurait permis de prédire alors au jeune chimiste un avenir particulièrement brillant. Ils donnèrent cependant à ses camarades de laboratoire l'occasion de reconnaître dès cette époque cette énergie indomptable de caractère qui devait lui assurer plus tard une si belle carrière scientifique. Orienté alors par DEBRAY vers des études ne cadrant peut-être pas complètement avec ses goûts personnels, il s'obstina avec une persévérance inlassable à les conduire à bonne fin. Il n'y consacra pas seulement toutes les heures de loisir que lui laissaient quelques occupations faiblement rémunérées, mais il dépensait encore ses maigres économies à l'achat des appareils nécessaires au meilleur achèvement de ses recherches. Dans toute sa carrière, il n'hésita jamais à payer de sa poche ses outils de travail, considérant comme un bon placement l'emploi de l'argent à la multiplication des moyens d'action. Ce qu'un industriel fait sans hésiter ne lui semblait pas malentendu non plus pour un savant.

En 1884 commencèrent ses recherches sur le fluor. Ce serait un problème psychologique intéressant de déterminer d'une façon précise les circonstances qui provoquèrent cette orientation nouvelle et si féconde des travaux de MOISSAN. Rien ne semblait le préparer à des recherches de cette nature; il n'avait jusque-là fait en chimie aucune découverte bien saillante et les ressources alors à sa disposition étaient plus que modestes. On ne saurait trop admirer l'assurance et l'énergie dont il fit preuve, le jour où il s'engagea dans une voie où avaient échoué des savants illustres ayant à leur disposition de puissants outils de travail; pour mener à bien cette tâche difficile, il fut certainement encouragé par l'appui moral et matériel qu'il trouva auprès de la compagne de sa vie. Il venait à cette époque, en effet, de se marier bien que dépourvu encore de toute situation et sans espoir d'avenir autre que sa confiance inébranlable dans sa volonté de réussir.

Il commença ses recherches sur le fluor au laboratoire des chambres syndicales dont il avait obtenu la direction peu après son examen de doctorat, mais ce laboratoire fut bientôt fermé et MOISSAN, se trouvant alors sans occupations, sans aucun moyen de travail, s'adressa à DEBRAY pour obtenir l'autorisation de s'installer dans les laboratoires provisoires de la Faculté des Sciences, qui avaient été installés rue Michelet pendant la reconstruction des bâtiments de la Sorbonne. Bientôt cependant, il lui fallut quitter encore ce laboratoire à la suite de difficultés avec le préparateur de DEBRAY, peu soucieux de conserver à côté de lui un travailleur d'une activité trop encombrante. Il dut, pour pouvoir continuer à travailler, se contenter d'être toléré en dehors des jours de cours dans l'amphithéâtre commun à DEBRAY et à FRIEDEL. M. RIGAUT, alors préparateur de M. TROOST, lui prêtait le matériel de laboratoire de son maître qui fermait les yeux sur des complaisances d'une régularité administrative douteuse.

La méthode particulière de travail suivie par MOISSAN dans son étude sur le fluor, reprise ensuite dans ses recherches sur le diamant, ne saurait être trop vivement louée. Au lieu de tenter au hasard divers procédés de préparation lui semblant présenter quelques chances de succès, il eut la patience d'étudier méthodiquement un grand nombre des composés du fluor, puis d'essayer sur eux, non moins méthodiquement, différents modes de décomposition. Sa découverte capitale accomplie, il eut encore la persévérance de continuer pendant plus de dix années l'étude des diverses réactions du fluor. Les grands inventeurs se laissent souvent, comme les artistes, entraîner par l'imagination, la folle du logis, disait MONTAIGNE, incapables de fixer longtemps leur attention sur un même problème. MOISSAN eut la force de volonté suffisante pour résister à cet entraînement. L'importance de sa découverte en a été considérablement accrue. Ses études préalables sur les com-

Digitized by Google

posés du fluor, ses recherches postérieures sur les réactions de ce corps, sont d'importance secondaire devant la découverte essentielle du procédé de préparation, mais en venant se grouper autour de ce dernier, elles lui ont par leur masse imposante, donné un plus grand éclat; elles ont pour toujours rivé le fluor au nom de MOISSAN, comme l'avait été, pour des motifs analogues, l'eau oxygénée au nom de THÉNARD, l'aluminium à celui de Henri SAINTE-CLAIRE-DEVILLE.

Pour bien faire comprendre toute l'importance de la découverte de MOISSAN, quelques mots sur l'historique de la question ne seront pas inutiles. La découverte du procédé de préparation du fluor était très difficile; cette préparation n'est possible que dans certaines conditions spéciales tout à fait limitées et rien n'indiquait *a priori* quelles pouvaient être ces conditions, ni dans quelle région les chercher. De plus, les études sur le fluor sont très dangereuses en raison des propriétés toxiques de plusieurs de ses composés. Le chimiste LOUYET trouva la mort dans ses recherches sur la préparation du fluor; les deux frères KNOX tombèrent tellement malades que l'un d'eux déclarait n'avoir pu se remettre complètement même après trois années passées à Naples. MOISSAN lui-même fut sérieusement atteint au cours de ses expériences sur le fluorure d'arsenic.

AMPÈRE avait reconnu le premier les analogies des fluorures avec les chlorures et signalé à DAVY l'existence probable d'un nouvel élément, le fluor; le savant anglais se mit de suite à l'œuvre et fit sur cette question des recherches expérimentales extrêmement remarquables. C'est à lui qu'appartient l'idée d'employer des vases en fluorine et d'électrolyser l'acide fluorhydrique liquide. Ses tentatives échouèrent, on ne savait pas encore préparer l'acide anhydre et l'électrolyse décomposait seulement l'eau qui lui était mêlée en dégageant de l'oxygène. DAVY fit cependant une remarque très importante : lorsqu'une quantité d'eau suffisante est décomposée et que par suite l'acide se rapproche de l'état anhydre, il cesse de conduire l'électricité. Des nombreux chercheurs lancés dans la même voie depuis DAVY, FRÉMY fut sans doute celui qui approcha le plus du but, sans pourtant y atteindre; il reconnut la difficulté, pour ne pas dire l'impossibilité, de déshydrater les fluorures neutres, il découvrit les fluorhydrates des fluorures alcalins et donna le moyen de préparer l'acide fluorhydrique anhydre par la décomposition de ces derniers sels.

Dans ses recherches, MOISSAN partit d'abord de cette idée préconçue que les fluorures des métalloïdes devaient être plus faciles à décomposer que les fluorures métalliques. Une première série d'expériences fut consacrée à l'étude de l'action décomposante de l'étincelle électrique sur ertains fluorures volatils choisis parmi ceux dont le second constituant était solide. On pouvait espérer ainsi voir ce second corps se séparer spontanément du fluor une fois isolé, ce qui eût été impossible avec un second constituant gazeux; MOISSAN choisit ainsi pour ses expériences les fluorures de silicium, de bore, de phosphore et d'arsenic.

A son grand étonnement, le fluorure de silicium présenta une très grande stabilité, une résistance absolue à la décomposition par l'étincelle. La grande chaleur de la formation de ce corps, mesurée plus tard par M. GUNTZ, 134,7 cal. par molécule, donne l'explication de ce fait.

Le penta-fluorure de phosphore paraît bien tendre à se décomposer en trifluorure de phosphore et fluor, comme l'indiquerait une légère attaque du verre, observée même avec des gaz parfaitement secs, mais le trifluorure de phosphore formé étant gazeux se recombine bientôt au fluor. La proportion de ce dernier gaz ne peut donc pas devenir notable dans le mélange. En soumettant à l'étincelle le trifluorure de phosphore, on obtient un dépôt de phosphore, mais le fluor séparé se combine immédiatement au trifluorure en excès pour donner du pentafluorure.

La décomposition des vapeurs de fluorure d'arsenic et de bore ne donna pas de meilleurs résultats; toutes ces expériences d'ailleurs étaient rendues très difficiles par la nécessité d'éviter toute trace d'eau qui aurait décomposé les fluorures employés ou du moins compliqué les réactions produites sous l'influence de l'étincelle électrique.

Une seconde série de recherches porta sur le déplacement du fluor dans ses combinaisons par d'autres métalloïdes : le chlore, le brome, l'oxygène; cette ten-

Digitized by Google

tative échoua comme la précédente, car le fluor déplace, au contraire, tous les autres métalloïdes de leurs combinaisons. Au cours de ces expériences, MOISSAN eut l'occasion d'observer la facilité avec laquelle les fluorures donnent des combinaisons multiples et en particulier des oxyfluorures. Le trifluorure de phosphore, mêlé avec un volume égal d'oxygène, donne sous l'action de l'étincelle électrique une violente explosion avec production de l'oxyfluorure PF^3O.

Une troisième série de recherches eut pour point de départ l'observation de FRÉMY, relative à la facile décomposition des fluorures de platine et d'or par la chaleur.

On ne peut songer à déshydrater ces corps quand ils ont été obtenus par voie humide. MOISSAN réussit à les préparer par voie sèche, en attaquant par le fluorure de phosphore de la mousse de platine chauffée à une température modérée dans un tube de platine ; le mélange de phosphore et de fluorure de platine formé se décompose à une température plus élevée. Il obtint ainsi un mélange gazeux semblant présenter quelques propriétés spéciales, bleuissant le papier d'amidon ioduré, attaquant un peu le silicium ; mais le fluor, s'il s'en était réellement produit, était dilué dans un grand excès de gaz étrangers, d'où on ne pouvait songer à l'isoler. Ces essais, extrêmement coûteux, ne pureent être continués ; on détruisait un tube de platine à chaque essai par suite de la fusibilité des phosphures de platine.

MOISSAN revint finalement au procédé électrolytique préconisé dès le début par DAVY ; il essaya l'électrolyse de fluorures métalliques fondus, fluorure de calcium, fluorure d'aluminium, etc. L'électrolyse se produisait bien, mais les électrodes étaient instantanément attaquées, comme l'avait déjà reconnu FRÉMY, et il ne dégageait aucun gaz, au moins en l'absence de composés oxygénés.

Ces recherches avaient déjà demandé deux années d'un travail opiniâtre et la solution du problème poursuivi n'avait fait aucun progrès, elle en était toujours exactement au point où l'avaient laissée les prédécesseurs de MOISSAN ; les uns et les autres avaient obtenu de temps en temps des traces douteuses d'un gaz présentant de vagues analogies avec le chlore. Les seuls résultats nouveaux et définitivement établis se rattachaient à diverses observations relatives à certains composés du fluor : les fluorures de phosphore, par exemple. Ces résultats étaient certainement intéressants, mais d'importance bien secondaire, en regard du but poursuivi.

La situation devint alors fort critique pour MOISSAN ; les moyens de travail mis à sa disposition par DEBRAY, les sommes considérables dépensées en pure perte pour ces expériences avaient provoqué de nombreuses jalousies ; il fallut certainement tout l'art de séduction que possédait MOISSAN pour empêcher DEBRAY et FRIEDEL de céder complètement aux sollicitations dont ils furent l'objet et de l'expulser définitivement des bâtiments de la rue MICHELET.

MOISSAN eut alors une intuition de génie, qui nous paraît bien simple aujourd'hui ; elle fut la cause directe de son succès final. Sans aucun doute, l'électrolyse des fluorures fondus avait libéré du fluor, mais ce corps s'était combiné de suite au métal des électrodes. En opérant à plus basse température, on éviterait peut-être la combinaison du fluor avec le platine et le gaz pourrait se dégager. Il esaya alors l'électrolyse du fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire. C'était un corps très mauvais conducteur de l'électricité, il se déposait en outre sur la cathode de l'arsenic, empêchant bientôt tout passage de courant malgré l'emploi de 70 éléments BUNSEN. Il y avait cependant au début une certaine décomposition électrolytique, mais les électrodes s'attaquaient encore, moins rapidement cependant qu'à chaud ; l'expérience pouvait être prolongée quelques minutes.

Il essaya enfin l'électrolyse de l'acide fluorhydrique anhydre refroidi à — 25°. Parfois l'opération marchait bien, sans attaque exagérée des électrodes en platine ; il ne se dégageait pourtant toujours pas de fluor, mais des composés gazeux provenant d'une attaque énergique des bouchons en liège paraffiné fermant l'appareil. Ni l'acide fluorhydrique, ni aucun des fluorures connus n'étant susceptibles de produire une semblable action sur la paraffine, on pouvait en conclure à une production passagère de fluor à l'intérieur de l'appareil, qui serait ensuite entré en combinaison avec la matière des bouchons. Le liège fut enfin rem-

Digitized by Google

placé par de la fluorine, suivant l'indication ancienne donnée par DAVY et du premier coup le fluor commença à se dégager de l'appareil d'une façon continue, attaquant avec incandescence les fragments de silicium présenté au courant gazeux et se combinant avec explosion à l'hydrogène à la température ordinaire. Cette expérience mémorable eut lieu le 26 juin 1886. FRIEDEL appelé de son laboratoire accourut aussitôt et put constater la combustion incandescente du silicium. DEBRAY, absent à ce moment-là, n'arriva qu'après l'arrêt de l'expérience.

Le résultat fut communiqué quelques jours après à l'Académie des sciences. Une Commission nommée par cette dernière fut chargée de procéder à la constatation officielle de la découverte du fluor. Elle vint assister à une expérience préparée comme on peut le penser, avec le plus grand soin, mais elle n'eut à constater qu'un échec lamentable; il fut impossible de faire passer le courant à travers l'acide fluorhydrique, il n'y eut aucun dégagement gazeux. Les résultats obtenus précédemment furent attribués à une production d'ozone résultant de l'emploi d'un acide fluorhydrique partiellement hydraté.

MOISSAN ne se laissa pas décourager cependant; sûr de lui-même et de ses observations antérieures, il ne douta pas de la possibilité de reproduire un résultat obtenu une fois. A force d'interroger un jeune préparateur qu'il s'était attaché et auquel incombait le soin de préparer l'acide fluorhydrique, il apprit que dans les expériences non officielles, on ne prenait pas toujours de grandes précautions pour empêcher l'entraînement du fluorure de potassium dans la distillation du fluorhydrate de fluorure. Et il arriva ainsi à découvrir le rôle essentiel du fluorure de potassium pour rendre l'acide fluorhydrique liquide conducteur.

Si l'idée d'opérer à basse température, si l'emploi du fluorure de potassium pour rendre l'acide fluorhydrique conducteur ont été les deux facteurs essentiels de la découverte de MOISSAN, il faut y ajouter une troisième circonstance, due celle-là à un bienheureux hasard, qui n'eut pas une moindre part dans le succès final. MOISSAN avait employé comme vase à électrolyse un tube en platine en forme d'U, sans penser que ce tube devait former une électrode intermédiaire et occasionner dans chaque branche un dégagement simultané d'hydrogène et de fluor. Cette disposition, convenable pour l'électrolyse des solutions aqueuses avec l'emploi de tubes en verre non conducteurs de l'électricité, n'aurait pas dû être possible avec un tube en platine conducteur; elle le fut néanmoins, grâce à la cristallisation sous l'action du réfrigérant extérieur d'une croûte saline qui, en se déposant contre le tube de platine, formait un enduit non conducteur de l'électricité et empêchait le tube de platine de fonctionner comme électrode secondaire. MOISSAN reconnut plus tard cette particularité, il analysa ce dépôt de sel et le trouva constitué par un trifluorhydrate de fluorure de potassium. C'est en grande partie la formation de cette croûte insoluble aux basses températures qui a permis ensuite de remplacer dans la construction de l'appareil le platine par le cuivre, et d'avoir ainsi des appareils de grandes dimensions pouvant débiter plusieurs litres de fluor à l'heure.

Les quelques lignes consacrées ici à rappeler les étapes successivement parcourues par MOISSAN avant d'arriver à isoler le fluor ne donnent encore qu'une idée bien incomplète des difficultés vaincues. La seule préparation de l'acide fluorhydrique anhydre, quoique constituant une opération connue en principe, depuis les travaux de FRÉMY, est extrêmement longue et délicate. Il fallut toute l'habileté expérimentale de MOISSAN pour triompher de ces difficultés de détails.

En possession d'une méthode régulière pour la préparation du fluor, MOISSAN entreprit avec une ardeur toute nouvelle l'étude des propriétés du nouveau corps. Il suffira de rappeler rapidement quelques-uns des faits les plus saillants, avant tout, la combinaison directe du fluor à la température ordinaire avec la plupart des corps simples, combinaison avec explosion dans le cas de l'hydrogène, combinaison avec incandescence dans le cas du silicium ou du carbone amorphe, et formation simultanée de tétrafluorure gazeux de silicium ou de carbone. Quelques métaux ne s'attaquent que lentement à la température ordinaire, et plus que tous les autres le platine; mais une élévation de température ne dépassant dans aucun cas 400° suffit pour provoquer la combinaison. L'azote, l'argon, l'oxygène, l'hélium seuls n'ont pu être combinés au fluor.

Digitized by Google

L'action du fluor sur les corps composés peut, en général, se prévoir directement d'après son action sur chacun des éléments du corps composé; par exemple, les corps oxygénés dégageant de l'oxygène, la silice des verres donne ainsi un mélange de fluorure de silicium et d'oxygène. Dans le cas de l'eau, la réaction est particulièrement intéressante; elle donne naissance à de l'ozone. Cette décomposition immédiate de l'eau fait comprendre une des principales difficultés rencontrées dans la préparation du fluor. L'emploi de composés incomplètement déshydratés ne pouvait donner que de l'oxygène.

En collaboration avec BERTHELOT, MOISSAN détermina la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique gazeux; 38,6 cal. pour une molécule. De ce nombre, on passe ensuite sans difficulté aux chaleurs de formation des divers fluorures métalliques.

Les plus importantes de ses recherches relatives au fluor sont celles faites, en collaboration avec DEWAR, aux très basses températures. Le point de liquéfaction sous la pression atmosphérique a été fixé à — 187°; la densité du fluor liquide, 1,14; à — 210°, l'hydrogène se combine encore immédiatement au fluor avec flamme; le mercure, l'eau au contraire ne sont plus attaqués.

La gloire acquise si rapidement par MOISSAN ne fut pas sans donner naissance à des sentiments d'envie, sans provoquer des dénigrements systématiques; il est bon de mentionner ici ces attaques et d'en faire justice. On s'est étendu avec insistance sur l'importance possible des conseils de DEBRAY, de BERTHELOT, et d'autres savants qui auraient en quelque sorte dirigé les recherches de MOISSAN; on aurait pu dans le même ordre d'idée rappeler aussi les travaux des devanciers de MOISSAN, que ce dernier sut utiliser et même les services rendus par les constructeurs d'appareils. Dans toutes les découvertes scientifiques cependant, les choses ne se passent pas autrement; elles n'ont pas l'habitude de sortir à l'improviste et tout armées du cerveau d'un penseur. Depuis longtemps, il y avait des laboratoires, il y avait des constructeurs d'appareils, il y avait des savants ayant des idées sur l'isolement du fluor, mais cela n'avait jamais produit 1 centimètre cube du nouveau gaz; il a fallu que MOISSAN parvint à grouper ces moyens d'action et les fit converger vers le résultat poursuivi, en y employant toute son intelligence et toute son énergie; il réussit ainsi à s'emparer d'une place solidement défendue à en juger par le nombre des attaques déjà repoussées. Quand un général gagne une bataille, il est d'usage de lui en laisser la gloire sans vouloir la reporter au constructeur des fusils ou des canons employés, au ministre ou aux employés des ministères, qui ont pu donner leurs conseils: un savant a droit aux mêmes égards.

Mon intention, en résumant l'œuvre de MOISSAN, a été, comme je vous le disais au commencement de cette leçon, d'en tirer quelques enseignements sur les causes générales du succès scientifique. La popularité immédiate acquise à l'œuvre de MOISSAN tient à deux causes évidentes: d'une part, ses recherches s'appliquaient à un corps connu de tout le monde, mentionné dans tous les traités de chimie; le résultat de sa découverte était très simple à comprendre, accessible aux hommes dépourvus de toute éducation scientifique; d'autre part, la difficulté du problème résolu était également bien connue de tous, le fluor étant le seul élément n'ayant pu être isolé encore, malgré les efforts incessants des chimistes. Sa découverte a beaucoup plus rapidement impressionné l'opinion publique que celle du radium, autrement importante cependant au point de vue scientifique, mais plus difficile à comprendre pour la généralité.

A ceux d'entre vous qui ont le désir d'appeler l'attention sur leurs travaux scientifiques, et ce désir me paraît absolument légitime, je recommanderais de s'attaquer de préférence aux corps les plus connus de tous, comme le fer, la chaux et la silice. On est sûr d'être compris par le grand nombre et, en outre, on a droit à la reconnaissance générale, si l'on a perfectionné nos connaissances au sujet des corps les plus utiles à nos besoins. Je vais ainsi, je le sais, à l'encontre d'un préjugé très répandu: il est plus noble, dit-on, de faire de la science pour le seul plaisir de connaître la vérité, abstraction faite de toute préoccupation utilitaire; la vérité est aussi belle à connaître à l'égard des corps inutiles qu'à l'égard des corps usuels, et pour accentuer cette indépendance d'esprit, on se laisse trop facilement aller à

Digitized by Google

donner la préférence aux études inutiles. On y est d'ailleurs encouragé par un sentiment moins noble, celui de la sécurité plus grande d'études qu'il y a moins de chances de voir reprises rapidement après soi par un chercheur indiscret, capable de retrouver quelques erreurs dans votre travail. Je me permets cependant d'insister pour obtenir un tour de faveur au profit des corps usuels; le rôle des recherches scientifiques n'est pas seulement de donner une satisfaction platonique à notre esprit, elles doivent encore, en accroissant notre connaissance des phénomènes naturels, tendre à augmenter notre puissance d'action sur le monde matériel. Le savant qui, par ses travaux, a contribué au développement de la richesse de son pays, a plus complètement rempli son devoir que celui qui s'est contenté de faire de l'art pour l'art. Sur ce premier point, donc, je ne saurais trop vous recommander d'imiter l'exemple de MOISSAN.

Si les études sur les corps bien connus de tout le monde ont nécessairement un retentissement très étendu, le fait d'aborder des problèmes d'une difficulté reconnue augmente beaucoup la gloire de les avoir résolus. Sur ce second point, par contre, je n'oserais vous conseiller de suivre l'exemple de MOISSAN. On dit parfois: *Impossible, n'est pas un mot français;* quelques-uns de nos savants, en appliquant cette maxime ont fait des découvertes sensationnelles et ont placé notre pays tout à fait au premier rang. Il est très heureux que des hommes aient de semblables audaces, il ne faut pas oublier cependant les dangers de cette méthode de travail; pour quelques heureux arrivés au faîte de la gloire, combien de malheureux, doués souvent de facultés brillantes, ont gâché leur existence sans arriver à rien. Peu s'en est fallu du reste pour MOISSAN que les choses tournassent tout autrement. Si DEBRAY s'était décidé quelques semaines plus tôt à lui retirer la jouissance de son laboratoire, ou simplement s'il ne s'était pas rencontré un trifluorhydrate de fluorure de potassium imprévu pour isoler l'appareil en platine, que serait-il advenu de la découverte du fluor; et sans fluor, MOISSAN n'eût pas obtenu son laboratoire de l'Ecole de Pharmacie, on n'aurait pas mis à sa disposition les sources d'électricité si puissantes dont il eut par la suite le libre emploi. Aurait-il même continué sa carrière scientifique. Certaines ambitions littéraires de sa jeunesse ne l'auraient-elles pas repris en lui promettant un succès plus facile. Des hommes au caractère bien trempé se tirent toujours d'affaire, mais pas nécessairement dans la direction primitivement choisie. On pourrait citer des vocations scientifiques brisées par un faux départ vers des sommets trop escarpés; j'en ai connu des exemples.

LE DIAMANT.

Les études sur le fluor ne constituent que la première étape de la carrière de MOISSAN. Aussitôt la découverte du fluor achevée, il commença à orienter ses travaux vers la solution d'un autre problème, occupant dans les préoccupations de l'opinion publique une place plus considérable encore: la reproduction du diamant. Ce problème est, pour les chimistes modernes, le pendant de la pierre philosophale pour les alchimistes. Les motifs de cette nouvelle tentative de MOISSAN se comprennent facilement; après un premier succès si brillant, il avait le droit d'avoir confiance dans sa bonne étoile et de tenter de nouveau la fortune. Il avait de plus quelque raison de penser que la découverte du fluor pourrait lui servir pour la préparation du diamant. Le fluor, en raison de ses affinités énergiques, permettrait peut-être, en isolant le carbone à basse température, de l'obtenir directement sous forme cristallisée. On savait, en effet, qu'aux températures élevées, le diamant n'est pas stable et se transforme en graphite.

Ces nouvelles recherches furent conduites avec la même méthode irréprochable indiquée précédemment à l'occasion des travaux sur le fluor. MOISSAN commence à passer en revue toutes les propriétés des différentes variétés du carbone, les conditions de leur gisement dans les roches naturelles et dans les météorites, les diverses réactions pouvant servir à isoler le carbone de ses combinaisons organiques ou minérales et enfin la solubilité du carbone dans les métaux en fusion.

Le succès malheureusement ne fut pas aussi complet que la première fois, MOISSAN trouva bien parfois de petits fragments de diamant dans la fonte trempée; cette affirmation même fut discutée. On a principalement objecté que les poudres

Digitized by Google

cristallines ainsi obtenues auraient demandé à être caractérisées par des mesures plus précises de densité, d'indice de réfraction, faites par des cristallographes ou des physiciens. MOISSAN attendait toujours pour soumettre ses diamants à un semblable examen qu'il en eût obtenu une quantité appréciable; il n'y parvint jamais. Sans contester la production accidentelle de quelques petits diamants, on ne saurait attacher à leur préparation plus d'importance qu'à l'isolement du fluor par les précurseurs de MOISSAN. Ils avaient eux aussi obtenu à diverses reprises des mélanges gazeux jouissant de certaines propriétés spéciales. MOISSAN se rendait d'ailleurs bien compte de l'insuffisance du résultat, car il ne publia pas pour le diamant, comme il l'avait fait pour le fluor, un volume spécial résumant l'ensemble de ses études. Il en parla seulement incidemment dans un autre volume intitulé: *Le four électrique*. C'est en effet le four électrique et le fluor qui constituent les deux véritables titres de gloire de MOISSAN.

LE FOUR ELECTRIQUE.

L'orientation des études de MOISSAN vers le four électrique est extrêmement intéressante et doit être louée sans réserve. C'est un des meilleurs exemples à citer des méthodes normales de travail pour arriver à faire des découvertes scientifiques importantes, méthode un peu terre à terre, pour des esprits dominés par la passion du jeu et préférant risquer le tout pour le tout, gagner de suite ou perdre sans espoir de retour. Ceux-là pourront tenter à nouveau la reproduction du diamant, mais pour les esprits pondérés, n'ayant qu'une foi modérée dans le hasard, il y a des enseignements précieux à tirer des études de MOISSAN sur le four électrique.

Après avoir essayé en vain la préparation du diamant, au moyen des réactions mettant le carbone en liberté à basse température, MOISSAN essaya de le faire cristalliser par dissolution; or le seul dissolvant connu du carbone, au commencement de ses recherches, était le fer métallique, corps difficilement fusible. Il pouvait de plus y avoir intérêt à dépasser notablement le point de fusion de ce métal pour augmenter la quantité de carbone dissoute. Le chalumeau oxhydrique avait servi avec succès à Henri SAINTE-CLAIRE-DEVILLE pour la fusion du platine, mais il ne pouvait convenir avec le fer trop rapidement oxydable dans la vapeur d'eau. MOISSAN eut l'idée de se servir du four électrique; il était assuré d'opérer ainsi en atmosphère non seulement neutre, mais même franchement réductrice.

Le four électrique avait déjà servi à SIEMENS dans des expériences de laboratoire pour la fusion des métaux; il commençait à être employé dans l'industrie par COWLES, pour la fabrication des alliages d'aluminium aux Etats-Unis, par HÉROULT en France pour la fabrication de l'aluminium pur, mais personne ne semblait encore s'être rendu compte des découvertes scientifiques à attendre de son emploi. Le grand mérite de MOISSAN a été de voir de prime abord que l'obtention de températures inconnues jusque-là dans les laboratoires devait nécessairement conduire à des résultats nouveaux. Et cependant, DESPRETZ avait depuis longtemps fait des expériences très curieuses sur la puissance de l'arc voltaïque; plus récemment, BERTHELOT l'avait employé à la synthèse de l'acétylène. On n'avait pas eu cependant l'idée, qui nous paraît si simple aujourd'hui, de faire sur un grand nombre de corps une étude systématique des réactions produites aux très hautes températures. Notre esprit est ainsi fait, qu'il faut un effort considérable pour le dévier des voies déjà frayées; il est affecté d'une inertie plus puissante encore que celle des corps matériels; il tend à se répéter incessamment. L'initiative de MOISSAN mérite une réelle admiration; des centaines de chimistes auraient pu, auraient dû le devancer; aucun n'y a songé.

Une fois orienté vers le four électrique, MOISSAN appliqua à ses nouvelles recherches la même méthode systématique que dans ses recherches précédentes; il passa successivement en revue l'action de la chaleur seule, puis l'action de la chaleur et du charbon sur de nombreuses séries de corps, en commençant toujours par les corps les plus usuels.

L'action de la chaleur sur les oxydes métalliques a montré que tous ceux qui n'étaient pas décomposables par la chaleur étaient au moins fusibles et volatils; ils peuvent tous être distillés au four électrique. La magnésie est le moins fusible, mais

Digitized by Google

à son point de fusion, sa tension de vapeur est déjà considérable; la silice est très facilement fusible en donnant un beau verre incolore. On a reconnu depuis que cette silice vitreuse possédait un très faible coefficient de dilatation qui lui permettait de résister à des variations brusques et considérables de température; une industrie naissante s'est formée pour la fabrication des objets en silice fondue, elle semble appelée à prendre un développement important.

Les expériences où la chaleur et le charbon interviennent simultanément sont les plus faciles à réaliser et sont aussi celles que MOISSAN étudia de la façon la plus complète. On peut, en effet, dans ce cas employer des creusets en graphite pour contenir les corps étudiés. Il prépara ainsi un grand nombre de carbures métalliques nouveaux et en étudia les propriétés. De tous, le carbure de calcium est le plus intéressant en raison de la facilité avec laquelle il donne de l'acétylène sous l'action de l'eau. La découverte de ce corps a été, comme on le sait, le point de départ d'une industrie très florissante.

Le carbure de lithium, corps blanc, transparent comme le chlorure de sodium, donne également par l'action de l'eau de l'acétylène. Il possède la propriété curieuse, commune d'ailleurs à quelques autres carbures, le carbure de silicium ou carborundum par exemple, de pouvoir, après s'être formé à une température déjà élevée, se dissocier complètement à une température plus élevée encore, en laissant un résidu de graphite, tandis que le lithium, le silicium se dégagent à l'état de vapeur.

Le carbure d'aluminium, corps d'aspect semi-métallique de couleur jaune comme la pyrite du fer, se décompose au contact de l'eau en donnant du méthane pur; c'est aujourd'hui le procédé le plus commode pour obtenir dans les laboratoires ce gaz à l'état de pureté. Le carbure de manganèse préparé depuis longtemps par TROOST fut reproduit au four électrique; sa décomposition par l'eau produit un dégagement à volumes égaux d'hydrogène et de méthane. Enfin, l'action de l'eau sur les carbures de cérium et d'uranium donne lieu à la formation d'une quantité notable de carbures liquides et solides en plus des carbures gazeux. MOISSAN chercha à utiliser cette réaction pour donner l'explication de la formation des pétroles naturels. Parmi les carbures nouveaux on doit citer entre autres ceux de titane, de tungstène, de molybdène et d'urane, que leur infusibilité avait jusqu'ici empêché d'obtenir.

Cette étude systématique des carbures métalliques préparés au four électrique a attiré l'attention sur ces corps et a certainement contribué au développement de l'industrie des alliages ferreux, de chrome, de tungstène, de vanadium, de titane dont l'usage se répand de plus en plus dans la métallurgie.

En affinant au four électrique ces carbures par les oxydes du même métal, comme on le fait dans l'industrie pour préparer le fer en partant de la fonte, MOISSAN réussit à obtenir un certain nombre de métaux peu fusibles, inconnus jusque-là à l'état libre. Il reconnut ainsi que le chrome pur ne participe aucunement à la dureté de ses carbures et se laisse facilement attaquer à la lime, de même le tungstène. Le molybdène pur est un métal aussi malléable que le fer; il se forge à chaud et ne raye ni le quartz, ni le verre.

Les travaux de MOISSAN au four électrique ont certainement eu une grande répercussion industrielle et l'on est étonné de ne voir son nom attaché à aucun procédé nouveau de fabrication, comme l'ont été, dans le passé, ceux de BERTHOLET, de GAY-LUSSAC, de SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Les aptitudes scientifiques nécessaires pour faire une découverte et les aptitudes industrielles indispensables pour en réaliser l'application, sont essentiellement différentes, souvent même un peu contradictoires. Il faut généralement au savant, pour tirer parti de ses inventions, le concours de collaborateurs entraînés vers les questions économiques par une longue expérience pratique. Si le nom de SAINTE-CLAIRE-DEVILLE est resté attaché à la création de l'industrie de l'aluminium, c'est qu'il rencontra autour de lui quelques amis depuis longtemps rompus aux affaires industrielles, qui réunirent leurs efforts et même leurs capitaux, dans le but de créer cette nouvelle industrie pour la plus grande gloire de l'inventeur, ne demandant à être rémunérés de leurs efforts que le jour où il y aurait des bénéfices à partager, ce qui n'arriva jamais. L'un d'eux,

Digitized by Google

un des représentants les plus autorisés de la grande industrie sucrière du Nord, s'occupait de toutes les questions financières, comptabilité, prix de revient, traités pour la vente et l'achat des matières premières et des produits fabriqués; un autre, représentant également autorisé de l'industrie des chemins de fer, se chargeait de la rédaction des brevets, de l'exploitation du minerai, la bauxite, et obtenait le concours de grands industriels, MERLE en France et Lowthian BELL en Angleterre pour l'organisation de la fabrication. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE n'avait qu'à penser; on exécutait pour lui. MOISSAN n'eut pas le bonheur de rencontrer des concours aussi dévoués.

Les derniers travaux de MOISSAN, que la mort est venue interrompre visaient l'étude des hydrures et des azotures, composés encore très insuffisamment connus. Il réalisa, au cours de ses recherches, une synthèse très élégante du formiate de potasse par l'action directe de l'acide carbonique sur l'hydrure de potassium. La préparation du calcium cristallisé se rattache à cette série de travaux. Il présenta au Congrès de chimie appliquée à Berlin un résumé de ses études sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux. Cette communication eut le plus grand succès par l'intérêt des questions exposées et par l'art avec lequel elles furent présentées.

MOISSAN, en effet, n'était pas seulement un expérimentateur d'une habileté hors ligne au laboratoire, il était encore, si l'on peut s'exprimer ainsi, un orateur scientifique de premier ordre. Ses communications devant les Sociétés savantes, ses conférences publiques étaient préparées avec un art remarquable; il n'abandonnait jamais se parole au hasard de l'improvisation et c'était un véritable régal de l'entendre. La parole est un moyen puissant d'action et d'influence, MOISSAN le savait et en usait. Il était de plus favorisé par un organe délicat, il avait une voix, peut-être pas très forte, mais harmonieuse; il savait par un débit très lent et des arrêts convenablement choisis, donner la clarté à son exposition, tout en évitant cependant la monotonie par le talent avec lequel il nuançait ses intonations.

La réputation de MOISSAN s'était répandue dans le monde entier; il comptait partout des admirateurs et des amis; ses voyages à l'étranger, en Angleterre, aux Etats-Unis et en Allemagne, furent de véritables triomphes; il vit enfin sa carrière couronnée par l'attribution du prix NOBEL, la plus haute récompense qu'un savant puisse aujourd'hui ambitionner.

DESCARTES, dans son discours sur la méthode, disait: « Les hommes ne diffèrent que par la manière dont ils conduisent leur esprit. » L'exemple de MOISSAN peut être donné comme une vérification de cette maxime; on ne saurait trop admirer la méthode remarquable avec laquelle il a organisé sa vie, avec laquele il a organisé ses travaux dans son laboratoire. Il est peut-être exagéré de dire, avec DESCARTES, que tous les hommes naissent avec les mêmes facultés, il y a certainement des différences ; quelques génies dépassent la moyenne, quelques intelligences bornées restent en arrière ; mais dans l'ensemble, ces différences sont peu importantes en présence des écarts énormes se manifestant dans les qualités du caractère, et c'est en fin de compte ce dernier qui exerce l'influence prépondérante sur le classement des hommes entre eux. Une persévérance inlassable dans la recherche, une vigueur inflexible dans la lutte contre les obstacles rencontrés sur la route et une affabilité non démentie dans les relations avec les collaborateurs éventuels ont été les grands éléments du succès de MOISSAN. C'était, pour employer une expression banale, mais d'une vérité parlante, une main de fer gantée de velours. Dans la science, comme dans toutes les circonstances de la vie, le succès est assuré aux hommes assez maîtres d'eux pour réunir à cette volonté indispensable pour l'action, cette aménité des manières si utile pour franchir sans accident les obstacles de la route. Ces hommes sont rares.

Digitized by Google

Constatations cliniques personnelles sur un ferment lactique sélectionné

PAR LE DOCTEUR M. TUGOT.

Quand on parcourt la littérature médicale, on remarque qu'il y est souvent question des putréfactions intestinales, et du ferment lactique sélectionné appelé par les auteurs : Lactobacilline.

Ce ferment apparaît non pas comme une spécialité pharmaceutique, mais comme l'aboutissant des recherches entreprises à l'Institut PASTEUR par METCHNIKOFF et ses élèves [1].

Pour véritablement détruire les agents putrides intestinaux, et sans le moindre danger pour l'organisme, disent ces expérimentateurs, il faut utiliser des microbes lactiques isolés, à l'état de pureté absolue, et dont les propriétés sont auparavant contrôlées au laboratoire. La Lactobacilline représente donc le moyen de substituer à la flore nocive de l'intestin une flore protectrice essentiellement favorable et dont les éléments lactiques, surtout composés de bacilles bulgares, sont sélectionnés et rigoureusement contrôlés à l'Institut PASTEUR.

Les auteurs constatent le rôle antiputride de ce ferment par des observations nombreuses se rapportant à l'entérite chronique, la diarrhée verte, le choléra infantile et la constipation opiniâtre. Certains d'entre eux signalent aussi ses bons effets préventifs de l'albuminurie gravidique. D'autres encore, avec METCHNIKOFF et DE FLEURY, pensent que la Lactobacilline peut reculer l'apparition de la sénilité.

Logiquement d'ailleurs, ces résultats cliniques s'expliquent aisément. Les putréfactions intestinales empoisonnent nos organes, déterminent une surproduction du tissu conjonctif autour des cellules, affaiblissent ainsi notre vitalité et favorisent l'artério-sclérose.

Dès lors, en détruisant par la Lactobacilline les germes putrides, le médecin fait disparaître la cause même de ces troubles infectieux et sclerogènes. Et quand on considère que ce ferment lactique est absolument sans inconvénients chez l'enfant comme chez l'adulte, on s'explique aussitôt la place importante qu'il a prise dans la thérapeutique.

Nous l'avons nous-même utilisé un grand nombre de fois contre l'entérite infantile et la constipation chronique. Chez le nourrisson atteint de diarrhée verte, nous prescrivons, avec la diète hydrique temporaire, 1/4 de litre environ de lait aigri en plusieurs doses. Si l'état général est précaire il faut utiliser 1/2 litre. Très rapidement les selles se régularisent, perdent leur odeur fétide et leur coloration anormale. Ces enfants renaissent à la vie, leur émaciation disparaît. Ils sont plus vifs, plus alertes. Ce résultat est dû non seulement à la destruction des germes putrides par l'acide lactique produit, mais aussi à l'action reconstituante de ce lait aigri qui contient des phosphates et de la caséine soluble.

Chez les enfants plus âgés, la diarrhée disparaît de même. Mais nous utilisons chez eux des doses plus élevées ; la dose de un litre par jour indiquée par le docteur BROCHET est fort active.

Aux adultes atteints de constipation chronique, conviennent mieux les comprimés ou la poudre de Lactobacilline. Trois à quatre comprimés par jour (ils sont dosés à 0,30 ctgr.) à la fin des repas, ou bien 1/2 à un tube de poudre, sont des doses suffisantes. Le retour de la fonction intestinale normale, la disparition de la putridité, un état gastrique meilleur signalent au bout de 10 à 12 jours l'amélioration obtenue. Et même, si ces malades continuent le traitement d'une façon hygiénique avec leur alimentation habituelle, ils n'observent plus jamais le retour des symptômes entéritiques.

Plusieurs fois aussi, nous avons conseillé le lait aigri ou les comprimés, à des malades atteints d'appendicite ou de tumeur utérine, qu'on devait opérer par la voie abdominale. La réparation des plaies et le retour des selles se faisaient rapidement ; si bien que dans bon nombre de cas un simple lavement amenait des ma-

1. Voyez *R. G. C.*. **1907, 10,** 77. Quelques remarques sur le lait aigri, par METCHNIKOFF.

Digitized by Google

tières de consistance normale, alors que très souvent, lorsque les opérés ne sont pas soumis à l'action antiputride du ferment lactique, il existe une constipation rebelle dangereuse.

Ces faits intéressants pour le praticien méritent d'être signalés, et nous nous proposons d'utiliser encore la Lactobacilline dans les affections organiques du rein, du foie, des vaisseaux et du cœur, sur qui les putréfactions intestinales ont des effets favorisants incontestables.

A notre avis, plus que le képhir et le Yaourth, dont la constitution est variable et qui présentent des fermentations alcooliques, les cultures lactiques sélectionnées doivent être préconisées. Leur effet antiputride est manifeste dans presque tous les cas, et leur emploi est des plus pratiques.

Mais le médecin ne devra jamais perdre de vue que pour être efficaces ces ferments sélectionnés doivent être accompagnés d'une absorption correspondante de sucre ou de substances sucrées, et, presque toujours aussi, il faut aider leur action par une diététique autant que possible végétarienne. C'est grâce au sucre que bacille bulgare et microbes paralactiques peuvent vivre, c'est grâce à lui qu'ils produisent l'acide lactique naissant et qu'ils transforment le milieu alcalin ou neutre de l'intestin en milieu acide antiputride. COHENDY, BERTRAND et WEISWEILLER, BELONOWSKY et toute l'école de METCHNIKOFF, insistent sur ce point de médecine pratique.

ESSAI DE L'ERYTHROSINE

DOSAGES DE L'IODE ET DU CHLORE EN COMBINAISON ORGANIQUE

PAR M. FERDINAND JEAN

L'érythrosine, sel alcalin de la tétraiodofluorescéine, est souvent additionnée de 5 % de rose Bengale, sel alcalin de la tétraiodochlorofluorescéine, pour éteindre la fluorescence de l'érythrosine et de chlorure de sodium pour faciliter la dissolution du chlorant.

En France, l'emploi de l'érythrosine et du rose Bengale est toléré d'après l'ordonnance du 31 août 1899, comme colorant pour le pastillage, les bonbons et sirops, etc.

En Amérique, les érythrosines ne sont admises à l'importation que si elles sont exemptes de composés iodochlorés, c'est-à-dire de rose Bengale; il est donc important de rechercher la présence de composés organiques chlorés dans les érythrosines destinées à l'exportation.

Le procédé que nous employons à cet effet consiste à doser le chlore et l'iode dans les cendres résultant de l'incinération ménagée du colorant, puis à faire les mêmes déterminations sur le produit de la calcination du colorant préalablement mélangé avec des carbonates alcalins et un excès de magnésie, obtenue par la calcination du nitrate de magnésium pur. Si l'érythrosine est exempte de composés iodochlorés, le dosage du chlore dans les cendres brutes et dans les cendres faites en présence de carbonates alcalins fournit le même résultat; dans le cas contraire, on trouve plus de chlore dans les cendres alcalines que dans les cendres brutes.

Pour le dosage du chlore et de l'iode, nous employons une méthode simple et rapide et qui donne des résultats exacts.

Par exemple, pour l'essai des érythrosines, on calcine à température modérée 0 gr. 5 du colorant, on reprend les cendres par l'eau, on filtre au besoin et l'on fait 100 cc. du filtrat.

D'autre part, on mélange au mortier 0 gr. 5 du colorant avec 0 gr. 5 de carbonate de soude et 0 gr. 5 de carbonate de potasse et 5 à 6 grammes de magnésie calcinée pure; le mélange est calciné dans une capsule de platine à feu modéré, puis au rouge, jusqu'à disparition des matières charbonneuses. La masse blanche

Digitized by Google

est épuisée sur filtre avec de l'eau chaude ; on neutralise avec précaution par de l'acide acétique, l'alcalinité du filtrat, et l'on fait 100 cc. de solution.

Sur 50 cc. de chaque solution, on titre l'iode par le procédé PISANI, avec la solution d'argent N/10 en présence de 1 cc. d'une solution d'iodure d'amidon ; on retranche du volume de solution d'argent employé pour le titrage, le volume reconnu nécessaire pour décolorer 1 cc. d'iodure d'amidon ; on obtient ainsi le nombre de cc. afférent au titrage de l'iode.

Sur les autres 50 cc. de solution, on titre le chlore et l'iode avec la même solution d'argent, en présence de chromate de potasse ; on obtient ainsi le nombre de cc. de solution d'argent correspondant à l'iode et au chlore. En retranchant de ce second titre celui afférent à l'iode on a, par différence, le nombre de cc. de la solution d'argent attribuable au chlore.

Deux échantillons d'érythrosine essayés par cette méthode ont donné les résultats suivants :

N° 1. Cendres 27,3 %. — Chlorure de sodium dans les cendres brutes après séparation des iodures, 13,52 ; chlorure de sodium dans les cendres alcalines après séparation des iodures, 17,78 ; donc, chlore en excès 4,26, correspondant à chlore organique 2,587.

Conclusion. — Erythrosine impure.

N° 2. Cendres 23,4 %. — Cendres brutes iodées à l'état d'iodure, 20,88 ; cendres brutes chlorées à l'état de chlorure, 0,40 ; cendres alcalines : iode à l'état d'iodure, 42,92 ; cendres alcalines : chlore à l'état de chlorure, 0,41.

Conclusion. — Erythrosine exempte de composés chlorés.

BIBLIOGRAPHIE

Cours de chimie organique, par Fréd. SWARTS, professeur à l'Ecole du génie civil, de Gand. Gr. in-8° de 669 p. Paris, Libr. A. HERMANN (1906).

Dans ce traité destiné aux étudiants qui abordent l'étude de la chimie organique, l'auteur a reproduit les leçons de chimie organique qu'il a faites à l'Université de Gand, et y a ajouté l'exposé de certaines questions complémentaires qui n'ont pu être traitées dans son cours.

L'auteur a surtout développé les divers points de théorie à mesure qu'ils se présentaient, les formules de constitution, et la stéréochimie, avec toutes les dénominations nouvelles pour désigner les différents isomères.

L'ouvrage est d'une lecture agréable et facile, et sera lu avec fruit par les ingénieurs, les étudiants en médecine et en pharmacie. Dr GILLOT.

Manuel pratique et simplifié d'analyse des urines et de quelques produits d'origine organique, par M. LIOTARD. In-18, 3 francs. Lib. A. MALOINE, Paris (1907).

Les quelques ouvrages de « Chimie Clinique » qui ont été édités jusqu'à ce jour sont trop théoriques et trop complets. Il y avait donc nécessité de publier un ouvrage sous une forme claire et pratique. Le « Manuel » que nous présentons aux lecteurs sera par suite d'une grande utilité aux médecins, pharmaciens, chimistes et éudiants.

Pour les recherches et les dosages, il n'a été décrit que les procédés les plus rapides et offrant les garanties d'exactitude.

L'auteur traite d'abord de l' « urine » en faisant connaître le procédé de détermination de l' « azote total » pour permettre de calculer le « rapport azoturique ».

Il parle ensuite de la « bile » du « sang », du « pus », du « chyle », de la « lymphe », des « calculs » urinaires et biliaires, du « sperme, leucomaïnes, sérosités, kystes, salive, rhinolithes, lait » chez la femme, « sucs » gastrique et pancréatique.

Voici les nouvelles données mentionnées : Hyperacidité, hypoacidité, hyperchlorhydrie, hypochlorhydrie, hyperchlorurie, hypochlorurie, phosphaturies absolue et relative, glycosurie alimentaire, albuminerie physiologique, sulfaturie, tensions superficielles.

Il est donné pour chaque sujet un aperçu microscopique : qui sera d'une grande utilité pour contribuer aux déterminations pathologiques et être ainsi un important auxiliare du médecin. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

Le Camphre, les Terpènes et la synthèse du Camphre[1]

PAR ANDRÉ DUBOSC.

LA SÉRIE TERPÉNIQUE.

Si on examine, avec quelque soin, les terpènes dont l'individu le plus marquant, le type, est l'essence de térébenthine, il semble bientôt que cette réunion de corps, en raison de ses très singulières, très multiples et très particulières propriétés, forme, dans le vaste ensemble de la chimie, un groupement à part, et qu'à côté de la série aromatique et de la série grasse, il convient d'isoler et de caractériser la série terpénique.

La preuve d'existence d'une série paraît se trouver dans l'isolation d'un carbure fondamental qui en est en quelque sorte la cellule primitive, car tous les corps qui composent la série doivent en être dérivés ou bien pouvoir y être ramenés. Or, cette propriété initiale, cette caractéristique indélébile, les terpènes la possèdent, car, il est aujourd'hui indiscutablement établi, aussi bien par l'analyse que par la synthèse, qu'ils ont un carbure générateur C^5H^8, d'où ils dérivent de la même façon que les composés de la série grasse dérivent du méthane et les composés de la série aromatique, de l'acétylène et de son polymère, la benzine.

D'autre part, si on se place au point de vue de la chimie moderne, et qu'on laisse de côté les qualifications un peu désuètes de série grasse et de série aromatique, pour les remplacer par les appellations, plus justifiées, de séries cyclique et acyclique, on constate que la série terpénique qui, à côté de cyclènes et de cyclanediènes, contient des composés aliphatiques, participe des propriétés des deux groupements. Elle forme ainsi, suivant un mot heureux, un véritable trait d'union entre les deux grandes divisions de la chimie organique.

On conçoit alors, qu'aux débuts, on ait été tenté de classer le groupe des terpènes tantôt dans une série et tantôt dans l'autre, selon que l'on attachait une importance majeure aux propriétés isolées de tel ou tel de ses composants. L'identité de ces corps a été longue à établir et les idées, à leur sujet, sont restées longtemps confuses. C'est ainsi que NAQUET, en 1875, se basant sur la découverte récente du salylène, par REBOUL, émettait l'opinion qu'on devait les classer dans la série grasse, « cependant, écrivait-il, dans sa *Chimie organique*, nous ne les décrirons pas dans ce chapitre ; ces corps ayant de nombreuses relations avec la série aromatique, nous les classerons à la suite, comme produits d'addition de l'hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ ». Une telle façon de voir se justifiait dans une certaine mesure par différentes observations analytiques: comme l'avaient constaté BARBIER, OPPENHEIM, GREVILLE-WILLIAMS, RIBAN, sous diverses influences, l'essence de térébenthine était susceptible de donner du cymène ou méthylpropylbenzène; on en déduisait donc qu'elle ne pouvait être qu'un produit d'addition, un hydrure de cymène, le méthylpropylbenzène, corps non saturé, étant susceptible de fixer 2 atomes d'hydrogène. Le fait était rare dans la série aromatique dont l'une des caractéristiques est de n'avoir qu'une faible tendance à rompre les doubles liaisons des atomes carbonés de son noyau pour les saturer par de nouveaux éléments, mais l'existence d'un bihydrure et d'un hexahydrure d'anthracène, d'un tétrahydrure de phénanthrène, montraient que le cas de l'hydrogénation du cymène, bien qu'exceptionnel, n'était point totalement isolé. D'autre part, CAILLOT avait trouvé que les oxydants énergiques convertissent l'essence de térébenthine en acide téréphtalique:

$$C^{10}H^{14} + O^{10} = 2H^2O + 2CO^2 + C^8H^6O^4,$$

1. Voir *R. G. C.*, **1907, 10**, 162, 184.

Digitized by Google

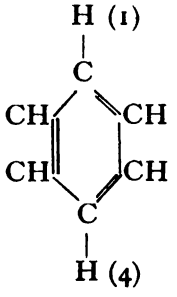
et que ce dernier, chauffé avec la potasse, se dédoublait en acide carbonique et en benzine :

$$C^8H^6O^4 + 4KOH = 2H^2O + 2CO^3K^2 + C^6H^6.$$

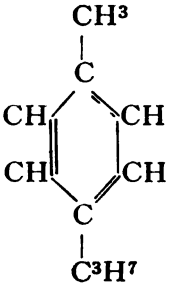
Cette réaction qui se produit avec tous les dérivés benzéniques ayant deux chaînes latérales en para, indiquait que l'essence de térébenthine devait avoir un squelette carboné semblable et l'existence du noyau benzénique y semblait démontrée.

Partant de ces données expérimentales, l'illustre KEKULÉ édifia toute une théorie de la constitution de la térébenthine dérivée de l'hypothétique noyau benzénique dont la création, en 1866, l'avait conduit à de si féconds résultats dans ses recherches sur la série aromatique.

Si, dans l'anneau benzénique, on remplace un atome d'hydrogène par un groupe méthyle, et un autre atome d'hydrogène par un groupe isopropyle, ces substitutions s'accomplissant dans les positions 1 et 4, on a le cymène. Du cymène

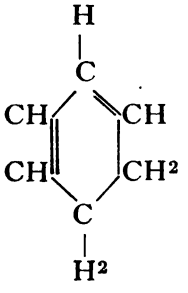


Benzène

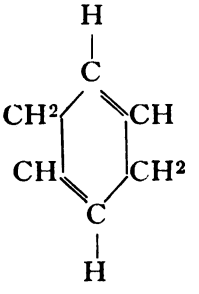


Cymène

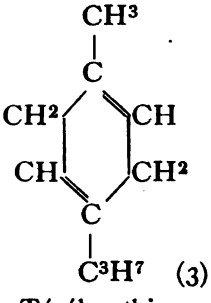
on peut passer à la térébenthine. Mais, comme cette essence renferme 2 atomes d'hydrogène de plus que le cymène, il faut admettre qu'une double liaison entre 2 molécules carbonées voisines est rompue par l'addition de ces 2 atomes. En conséquence, le noyau benzénique de l'essence de térébenthine ne doit contenir que deux liaisons éthyléniques. Reste à déterminer la position de ces doubles liaisons, on peut pour l'anneau benzénique de la térébenthine choisir entre deux formules graphiques :



(formule 1)



(formule 2)



(3)

Térébenthine.

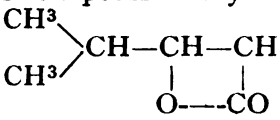
La seconde formule a été choisie par KEKULÉ ; comme corollaire, il exprimait par la figure 3 la formule de la térébenthine.

En admettant les déductions de KEKULÉ, l'essence de térébenthine ne serait donc qu'un méthyl-isopropyl-dihydrobenzène et ce serait avec raison que l'on classerait les terpènes dans la série aromatique.

Si les choses étaient absolument ainsi, ces derniers devraient, malgré leur caractère de produits d'addition, jouir de toutes les propriétés de la série aromatique. Or, un premier point est à noter, qui commence par les en différencier, c'est leur très grande instabilité, alors que la caractéristique des dérivés aromatiques est la stabilité presque parfaite. D'autre part, si on constate, comme l'a fait CAILLOT, qu'oxydés les terpènes donnent bien un acide aromatique, l'acide téréphtali-

Digitized by Google

que, il est aussi à remarquer que la réaction n'est point intégrale et que l'on obtient l'acide aromatique, seulement en faible quantité. Bien plus, si on les traite par l'acide nitrique, on voit qu'ils ne fournissent pas de composés nitrés et qu'enfin si on pousse l'oxydation, le produit obtenu est de l'acide térébique :



corps de la série grasse, dérivé de l'heptane. Dans une même oxydation, on obtient au début un corps cyclique et enfin un composé aliphatique; il est difficile, au point de vue de la classification des corps, de tirer une conclusion bien serrée d'une expérience aussi contradictoire. Néanmoins, de cet essai découle un fait capital, qu'il est important de retenir: c'est celui de la non-formation de composés nitrés par les terpènes sous l'influence de l'acide azotique. Or il est admis comme principe, en chimie organique, que l'action d'AzO^3H sert à caractériser d'une façon indéniable les composés des deux grandes séries. Ceux qui donnent des composés définis, appartenant à la série aromatique, un atome d'hydrogène étant remplacé chez eux par un atome d'AzO^2. Tel l'acide benzoïque.

$$\underset{\text{a. benzoique}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{a. nitrique}}{[AzO^3H]} = H^2O + \underset{\text{a. nitrobenzoique}}{C^7H^5(AzO^2)O^2}$$

Ceux qui ne se nitrent pas et qui s'oxydent, appartiennent à la série grasse.

La situation des terpènes se présenterait, si on ne tenait compte que des points que nous venons d'exposer, comme singulièrement enigmatique: il est heureusement d'autres faits susceptibles d'apporter une lumière éclatante au milieu de ces obscurités.

En face de KEKULÉ, un savant français, non moins qualifié que le grand chimiste allemand, BERTHELOT, a posé, au sujet des terpènes, une hypothèse hardie, dont les progrès de la science permettent chaque jour de constater la justesse et la vérité. Après avoir démontré que les carbures terpéniques fournissent quand on les traite par l'acide iodhydrique, un hydrure d'amylène — se basant sur les relations qui lient l'amylène aux carbures en C^5H^8, BERTHELOT a conclu que les terpènes dérivaient par polymérisation, d'un carbure fondamental en C^5H^8, carbure hypothétique qu'il baptisa le *térène*, qui, depuis, fut isolé par FRIEDEL, mais qui se trouva être un isomère du valérylène de REBOUL et de l'isoprène de GREVILLE-WILLIAMS, et qu'ils formaient une série particulière. Cette vue théorique a reçu une consécration expérimentale presque complète, tant au point de vue analytique qu'au point de vue synthétique.

Repris par ORLOW, les essais de BERTHELOT, sur le traitement des terpènes par l'acide iodhydrique, ont donné, à côté d'hydure d'amylène, des carbures en $C^{10}H^{16}$, mélangés d'isomères bouillant entre + 155° et + 170°, et dont les densités vont augmentant avec les points d'ébullition. Ces corps rappellent les hexahydrures de benzène, mais ils s'en distinguent nettement en ne donnant pas de dérivés nitrés: ils ne font donc pas partie de la série aromatique. Cette première observation confirme donc l'opinion émise par BERTHELOT, que les terpènes forment une série particulière. Restait à démontrer que le carbure générateur en est le térène C^5H^8 d'où, par polymérisation, dérivent les terpènes proprement dits $(C^5H^8)^2 = C^{10}H^{16}$, les sesquiterpènes $(C^5H^8)^3 = C^{15}H^{24}$ et les polyterpènes $(C^5H^8)^n$. Sur ce second point, d'autres confirmations plus nettes encore sont venues à l'appui de la théorie française. BOUCHARDAT, en chauffant à + 250° les carbures en C^5H^8, le valérylène de REBOUL, l'isoprène de GREVILLE-WILLIAMS, les a transformés, par polymérisation, en carbure $C^{10}H^{16}$, jouissant de toutes les propriétés des carbures térébéniques: même point d'ébullition, même formation de chlorhydrates et de bromhydrates, même obtention de terpène. Inversement TILDEN, en soumettant à la chaleur l'essence de térébenthine, l'a dédoublée et a obtenu l'isoprène. L'expérience de TILDEN demande, pour être reproduite, certaines précautions, car si on emploie une chaleur trop forte comme l'a fait SCHULTZ, on obtient, à côté de l'isoprène, des carbures supérieurs, comme le phénanthrène,

Digitized by Google

l'anthracène et le méthylanthracène, corps qui témoignent un profond bouleversement de la molécule initiale sous l'influence calorifique et donnent la preuve de l'établissement d'équilibres nouveaux. Dans un tel essai, il y a en réalité deux phases: une période analytique, de décomposition, où de la molécule composée on va vers le carbure générateur; une période synthétique où l'on part du carbure générateur isolé pour aller de polymérisation en modification moléculaires vers des combinaisons plus complexes. Dans sa dissection en quelque sorte de la térébenthine, TILDEN procédait en faisant passer les vapeurs d'essence, dans un tube chauffé au rouge à peine perceptible dans la chambre obscure; en observant cette condition essentielle, on peut recueillir :

1° Un terpène isomérique de la térrébenthine, inactif à la lumière polarisée et bouillant entre + 170° et + 180°;

2° Du colophène provenant de la polymérisation de la térébenthine;

3° Du cymène provenant de la déshydrogénation de l'essence sous l'influence de la chaleur;

4° Un pentène C^5H^8, identique à l'isoprène de GREVILLE-WILLIAMS et qui se trouve en abondance dans les produits passant, à la distillation fractionnée, entre + 20° et + 70°. Si la totalité de l'essence mise en jeu n'était point transformée en isoprène, dans l'expérience instituée par TILDEN, cela n'infirmait en rien l'hypothèse posée par BERTHELOT, à propos de la constitution de la térébenthine. En effet, on se trouvait en présence du cas déjà signalé à propos de l'essai de SCHULTZ, l'essence dans la première partie de l'expérience était bien décomposée en son carbure générateur, mais sous l'influence de la haute température, les produits de sa décomposition, ou se décomposaient partiellement à nouveau pour donner du cymène, ou bien se polymérisaient pour former l'isomère déjà obtenu par BOUCHARDAT, isotérébenthène ou terpilène, à un degré plus avancé le colophène.

Toutefois, il est à constater que si, avec le citrène, TILDEN obtenait les mêmes résultats qu'avec l'essence de térébenthine, par contre il ne pouvait décomposer en isoprène ni le camphène, ni le terpilène, ni le colophène. Ce fait, si on y réfléchit quelque peu, est aisément explicable; quand le terpène reste formé de deux parties symétriques, les deux molécules d'isoprène s'étant soudées sans déplacement de liaisons, la décomposition, le retour au carbure générateur est facile, il suffit de restituer à la masse un nombre de calories égal à la chaleur de formation secondaire pour que la scission s'opère. Par contre, quand dans la genèse du carbure composé le carbure générateur a subi des modifications internes, que des changements de liaisons, des migrations d'atomes se sont produites, quand le corps dérivé n'a plus de structure symétrique, et c'est un peu le cas des trois terpènes réfractaires, la décomposition en isoprène, par la chaleur seule, devient impossible.

REBOUL, enfin, en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le valérylène a obtenu un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ et un corps en $C^{10}H^{18}O$, qui se comporte comme un hydrate de terpène.

D'après ces démonstrations, et en dépit des critiques que l'on en peut faire, la théorie de BERTHELOT semble absolument fondée et l'existence de la série terpénique paraît démontrée.

Dans ces derniers temps, les travaux de SEMMLER, confirmés par les études de KONDAKOW sont venus cependant jeter certains doutes et ébranler un peu la confiance.

Le camphre obtenu dans les produits de distillation des feuilles de Bucco ou buccocamphre présente la composition $C^{10}H^{16}O^2$. D'après FLUCKIGER et SIMOJAMA, il posséderait un oxhydrile phénolique dans le noyau, l'autre oxhydrile ayant une fonction aldéhydique, au contraire, suivant BATICHIEW on aurait à faire avec lui à un oxycamphre. Nous discuterons plus tard, à propos du camphre, ces opinions divergentes, le seul point qui nous intéresse actuellement est que KONDAKOW est arrivé à reproduire synthétiquement le buccocamphre en le dérivant de l'hydrure de paracymol. Il en résulterait que, dans de telles conditions, ce produit se rattacherait à la série aromatique. Il est incontestable que le buc-

Digitized by Google

cocamphre peut se dériver de l'hydrure de paracymol, corps de la série aromatique, mais il ne s'ensuit pas qu'il fasse partie de cette série. La preuve du contraire se trouve dans l'action qu'exerce sur lui l'acide nitrique qui, loin de former des composés cristallisés, au contraire, l'oxyde en donnant des vapeurs rouges.

Ce fait classe nettement le buccocamphre dans la série terpénique et en fait un des innombrables produits intermédiaires, démontrant l'existence des relations intimes qui lient les deux groupements.

Les études de KONDAKOW et de SEMMLER sont donc pleines d'intérêt, non point parce qu'elles infirment en quoi que ce soit l'hypothèse de BERTHELOT ou qu'elles portent atteinte à l'existence de la série terpénique, mais bien parce qu'elles confirment au contraire son caractère particulier de trait d'union entre les deux grands groupement de la chimie organique.

Elle semble, en effet, servir de liaison entre la série grasse et la série aromatique, car tout en ayant des propriétés spéciales, elle participe des vertus de l'une et des qualités de l'autre. Tantôt, elle a le caractère aliphatique, comme avec l'isoprène, son générateur, tantôt elle affecte la forme cyclique, comme avec les terpènes proprement dits: elle ouvre et elle ferme ses chaînes sous les influences les plus diverses, absorbant ses arborescences pour les rejeter à d'autres moments, doublant, triplant ses noyaux constitutifs, par un emploi parfois imprévu des liaisons transversales, comme dans le tricyclène puis, brusquement, rompant ces « ponts » pour reconstituer des liaisons éthyléniques dont la migration des atomes fait varier à chaque instant la position. Que l'on se place, quand on l'étudie, soit au point de vue purement chimique, soit au point de vue de la stéréochimie ou de la chimie physique, il n'est point de surprises qu'elle ne nous ménage, il n'est point, avec elle, d'accidents auxquels il ne faille s'attendre: la polymérisation, l'isomérisation y fleurissent, nulle autre part le carbone ne montre plus de souplesse, la molécule hydrocarbonée y est protéiforme.

A côté de ses propriétés caractéristiques que nous étudierons avec chacun de ses sujets, la série terpénique en possède donc d'autres qui lui sont communes, soit avec la série aromatique, soit avec la série grasse.

Les relations avec cette dernière sont établies d'ailleurs par des faits d'une grande netteté, particulièrement au sujet des carbures acétyléniques.

En effet, BERTHELOT n'a-t-il pas montré que les carbures éthyléniques C^nH^{2n} et les carbures acétyléniques $C^n H^{2n-2}$, se combinaient directement à volumes égaux au rouge sombre; ainsi, l'acétylène C^2H^2 et le propylène C^3H^6 donnent naissance à un carbure C^3H^8 qui n'est autre que le générateur de la série terpénique. Sous l'influence de la chaleur, BOUCHARDAT nous l'a montré, se polymérisant pour donner les terpènes, et TILDEN l'a fait naître sous nos yeux de l'essence portée à haute température. Dans le même ordre d'idées encore, BAUER, en déshydrogénant le diamylène $(C^5H^{10})^2$ a obtenu un carbure $(C^5H^8)^2$ identique au térébène ou camphène inactif; les relations avec la série grasse sont donc indéniables puisque synthétiquement on peut dériver de celle-ci le carbure générateur et la plupart des composés de celle-là: ces relations sont donc toutes familiales, presque celles d'une fille avec sa mère.

La liaison avec les carbures aromatiques n'est pas moins nettement caractérisée et, au cours de cette étude, nous aurons l'occasion d'en donner maintes preuves. Dès maintenant, qu'il nous suffise de rappeler celles que nous avons déjà citées, par exemple: la production du cymène ou paraméthylisopropylbenzène obtenue en déshydrogénant l'essence de térébenthine, soit par l'acide carbonique au rouge sombre, comme l'ont fait BERTHELOT et SAINTE-CLAIRE DEVILLE, soit par l'acide sulfurique, comme l'a proposé WREIGHT, soit enfin par l'iode comme procédait KEKULÉ; la préparation, par oxydation ménagée des terpènes, de l'acide phtalique et de l'acide paratoluique qui d'ordinaire, dérivent directement de l'oxydation des carbures aromatiques et particulièrement des carbures benzéniques comportant des chaînes latérales.

Sur d'autres points encore, des rapports intimes entre la série terpénique et les séries principales se trouvent établis: en fait, ne devrait-on pas rattacher à la première le groupe intéressant des carbures triéthyléniques en $C^{10}H^{16}$, comme

Digitized by Google

l'anhydrogéraniol et le myrcène? La classe des carbures oléfiniques n'y aurait-elle pas plus sa place que dans la série grasse? Ne constituent-ils point, en effet, le maillon extrême du groupement terpénique qui relie les aliphatiques aux cyclènes et n'en est-il point de même, au point de vue de la série aromatique, des carbures hydrobenzéniques?

En réalité, on se trouve avec la série terpénique sur un véritable terrain de transition, sur un sol mouvant, mal constitué, susceptible à chaque instant de modifications profondes, et où le groupement moléculaire passe d'une classe à l'autre, au moment le plus inattendu, sous l'influence la moins prévue.

Aussi bien vaste est cet édifice, et si on veut le connaître à fond il faut l'examiner depuis les pierres de la base jusqu'au couronnement du faîte, patiemment, longuement, sans se lasser de la minutie de la tâche, sans s'étonner de l'imprévu que l'on rencontre à chaque pas. Dans une telle étude, il faut s'attendre aux événements les plus inattendus comme aux surprises les plus désagréables; aussi est-ce à juste raison que WALLACH, qui connaît à fond les terpènes, disait dans sa conférence à la Société chimique de Berlin, que c'étaient « les molécules les plus difficiles à étudier, tant leur constitution est enigmatique ». De fait, si on jette un regard sur la littérature tant ancienne que nouvelle des terpènes, on n'est guère tenté de s'occuper de cette question, tant elle paraît ardue, aride et surtout confuse. Il existe bien à son sujet des masses d'observations isolées, dont la réunion formerait un gros volume, mais, la plupart du temps, elles sont contradictoires, pleines d'obscurités, et il est plus que délicat d'en tenter la coordination, tant le fil qui les relie est ténu. Il se peut cependant que certains chercheurs, ayant pénétré plus profondément dans la brousse de ce vaste champ d'études, aient des vues rationnelles sur la constitution, les propriétés et les rapports de certains individus du groupe, tel Ossian ASCHAN, dans son beau livre *Die Constitution des Kamphers und seiner wichtigsten Derivate.* Mais ceci est une exception et sur la plupart des points, il n'a pas été émis de considérations bien nettes. Pour s'intéresser à de semblables individus, pour tenter d'apporter quelque clarté dans l'étude d'un sujet aussi confus, il convient, triant dans l'énorme quantité de documents versés au débat, d'isoler tout d'abord les caractères bien marquants, sinon de tous les terpènes, du moins des principaux, de façon à en rendre la reconnaissance aisée et la différentiation facile. Puis, se basant sur ces propriétés nettement établies, on pourra alors essayer d'établir la manière d'être et les relations réciproques de ces divers hydrocarbures et de leurs dérivés, et cela, en ne perdant pas de vue un seul instant la qualité singulière qu'ils possèdent de se transformer les uns dans les autres. Ces conditions remplies, on pourra alors aborder l'étude plus approfondie de chacun de ces corps pris en son particulier.

En n'envisageant que leurs formules empiriques, on peut partager les terpènes en diverses classes:

1° Les hemiterpènes en C^5H^8;
2° Les terpènes proprement dits en $C^{10}H^{16}$;
3° Les sesquiterpènes en $C^{15}H^{24}$;
4° Les polyterpènes en $(C^5H^8)^n$.

Nous allons étudier successivement chaque groupe, examinant sinon tous les individus, du moins les personnalités les plus marquantes, ainsi que les alcools, les cétones, les amines, bref les différents corps qui peuvent en dériver et qui présentent quelque intérêt.

LES HEMITERPÈNES.

Au seuil même de la série terpénique, en quelque sorte, carbures liminaires, se trouvent les hemiterpènes de la formule C^5H^8, générateurs des innombrables corps du fécond groupement terpénique.

Naguère, on les classait comme carbures acétyléniques, se basant sur ce qu'ils dérivent de la soudure d'une molécule éthylénique avec une molécule acétylénique, certains se présentent avec le caractère de carbures acétyléniques vrais, d'au-

Digitized by Google

tres sont des carbures acétyléniques substitués, d'autres enfin sont ou des carbures alléniques ou des carbures diéthyléniques. BERTHELOT (*Bulletin de la Société chimique, 1901*), en chauffant à 500° l'acétylène et le propylène, a isolé, avec une petite quantité de carbure $C^{10}H^{16}$, les carbures C^5H^8 en grande abondance et à l'état liquide. Il a obtenu les mêmes résultats avec l'acétylène et le triméthylène; ainsi qu'avec l'éthylène, l'allylène ne donne que des goudrons. De symbole général C^nH^{2n-2}, ils donnent tous facilement des réactions d'addition et se saturent par jonction avec des éléments ou des groupements qui interviennent avec quatre valences. Leur caractère de corps non saturés leur communique notamment la propriété de se combiner à eux-mêmes en donnant naissance à des polymères. Aux termes de la nomenclature de Genève, qui dérive leur nom du carbure saturé qui leur correspond, la plupart d'entre eux doivent être baptisés *pentènes*, encore que l'isoprène, l'un des personnages intéressants du groupe, doive rigoureusement se qualifier de *méthyl-2-butanediène*.

On les caractérise par une chaîne ouverte possédant, dans le cas des carbures acétyléniques, vrais ou substitués, une liaison acétylénique, dans le cas des carbures diéthyléniques ou allénique ou monoéthyléniques, une ou deux liaisons.

C'est ainsi, par exemple, qu'on figure le valérylène C^5H^8 ou pentanediène (carbure diéthylénique).

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = C = CH^2 \text{ ou } CH^3—C \equiv C—CH^2—CH^3;$$

Propylacétylène C^5H^8 (carbure acétylénique vrai) $CH^3—CH^2—CH^2—C \equiv CH$;

Isopropylacétylène C^5H^8 (carbure acétylénique vrai) $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH--C \equiv CH$;

Térène C^5H^8 (carbure acétylénique) $CH^3—CH^2—CH^2—C \equiv CH$;

Isoprène ou méthyl-2-butène C^5H^8 (carbure éthylénique) $CH^2--C(CH^3)—CH = CH^2$.

D'après le tableau ci-dessus, on voit que les hemiterpènes peuvent se présenter tantôt comme des carbures acétyléniques vrais ou substitués, tantôt comme des carbures mono ou diéthyléniques. Dans beaucoup de circonstances, on sait que les carbures acétyléniques se transforment en carbures éthyléniques plus stables, ainsi que semblent d'ailleurs l'indiquer les réactions thermochimiques isolées par BERTHELOT: souvent formés à l'état de carbures acétyléniques, les hémiterpènes subissent ces lois et, en fin de réaction, il nous arrivera souvent de les retrouver à l'état de carbures éthyléniques, sans que cette transformation ait lieu de nous surprendre.

A l'état de carbures acétyléniques vrais, c'est-à-dire correspondant au schéma $RC \equiv CH$, un alkyle s'étant substitué seul à l'un des hydrogènes de l'acétylène, ils sont caractérisés par la propriété qu'ils possèdent de donner avec les réactifs cuivreux et argentiques, des composés dans lesquels l'atome acétylénique d'hydrogène restant est remplacé par un atome de métal.

D'une façon générale, ils peuvent prendre naissance, dans les conditions indiquées pour la génération des carbures acétyléniques:

1° Aux dépens des chlorures, bromures, iodures de carbures éthyléniques, par élimination de deux molécules d'hydracides par la potasse alcoolique à + 120°.

2° Par déshydratation des acétones $C^nH^{2n}O$, soit par les déshydratants, comme l'acide phosphorique, soit indirectement;

3° Par déshydratation des alcools tertiaires $C^nH^{2n}O$;

4° Par électrolyse de certains sels organiques à acide homologues de l'acide fumarique et maléique;

Digitized by Google

5° Par l'action de la chaleur sur un certain nombre de matières organiques, ce qui est le cas le plus général; mais il y a production en même temps de carbures vrais ou de carbures substitués;

6° Par l'influence du sodium sur les carbures acétyléniques substitués. La potasse sèche agit de même.

Une des propriétés les plus remarquables des carbures acétyléniques est de se combiner, comme le fait d'ailleurs l'acétylène, avec tous les sels mercuriques, l'iodure excepté. Ces combinaisons mercuriques ne semblent point présenter de formules bien définies, en dépit des travaux de KOUTCHEREFF, de BIGINELLI, de BERGÉ et de REYCHLER, de BILZ et de MUMM, de KOETHNER, d'HOFFMANN. Agissant sur l'acétylène même, HOFFMANN prétend que le corps formé est un tri-mercurichloroacétalaldéhyde, KOETHNER y voit un chlorocarbure de mercure. En tous cas, quelle que soit leur composition, qu'elles soient engendrées par l'action directe de C^2H^2, ou par l'action d'un carbure acétylénique, ces combinaisons mercuriques sont dissociées par l'eau bouillante, en régénérant d'une part le sel mercurique, de l'autre pour les dérivés directs de l'acétylène de l'aldéhyde, et pour les dérivés des carbures acétyléniques des méthylacétones.

Sous l'influence de la potasse alcoolique, les carbures acétyléniques vrais, à 150°, se transforment soit en carbures acétyléniques substitués, soit en carbures alléniques.

Les carbures acétyléniques substitués correspondent au schéma RC ≡ CR, c'est-à-dire que deux alkyles s'y sont substitués aux 2 molécules d'hydrogène de l'acétylène. Ils ont comme caractéristiques de ne point réagir sur les sels de cuivre et d'argent, mais de se combiner avec les sels de mercure en donnant par hydratation des acétones. On peut les obtenir:

1° En traitant par la potasse alcoolique, les chlorues correspondants aux acétones n'ayant pas de groupe méthyl et possédant au voisinage du groupe carbonyle un CH^2, c'est-à-dire répondant au schéma R—CH^2—CO—R. R étant au moins un radical éthyle

2° En employant un bromure non terminal;

3° En déshydratant l'acétone par l'acide phosphorique;

4° En transformant les carbures acétyléniques vrais par la potasse alcoolique.

Les carbures alléniques correspondent au schéma $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=C=C<\!\!\begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix}$ R. R', R'', R''' pouvant représenter soit des atomes d'hydrogène, soit des résidus R' de carbures monovalents. Ces carbures ne se combinent point aux réactifs cuivreux et argentiques et agissent sur les sels de mercure à la façon des carbures acétyléniques. Ils ne se distinguent des carbures acétyléniques substitués que par leur préparation. On peut les obtenir: 1° en partant d'une acétone dans laquelle les 2 atomes de carbone voisins du carboxyle possèdent chacun un atome d'hydrogène. On fait le composé dihalogène de cette cétone soit par le perchlorure de phosphore, soit par un chlorobromure, puis on traite à la manière ordinaire ce dérivé dihalogéné par la potasse alcoolique.

2° En traitant par la potasse alcoolique un carbure acétylénique vrai ayant dans le voisinage du groupe acétylénique un atome de carbone secondaire.

3° En traitant par la poudre de zinc un carbure éthylénique correspondant à un carbure allénique.

4° En traitant par KOH alcoolique les dérivés de la forme $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CX—CHX—CH^2—R''$, X étant l'halogène.

A l'état de carbures éthyléniques ou oléfiniques, les hemiterpènes se caractérisent surtout par leur génération qui les fait dériver de deux molécules de carbures éthyléniques combinées avec élimination d'hydrogène; la chaîne ouverte qui les symbolise contient donc deux doubles liaisons, indiquant le point où les molécules éthyléniques génératrices se sont soudées.

En tous cas, ils ne peuvent se polymériser qu'un nombre de fois déterminé,

Digitized by Google

la première polymérisation du carbure générateur ayant pour résultat de donner une chaîne fermée avec deux liaisons éthyléniques. La nomenclature de Genève donne à ces carbures le nom de pentanediène; sans action sur les sels ammoniacaux de cuivre et d'argent, ils réagissent par contre comme les carbures acétyléniques, sur les sels de mercure et donnent, par hydratation, dans ce cas, naissance à des cétones ou à des aldéhydes.

Les hémiterpènes actuellement connus sont au nombre de huit:

Le *Valérylène* et ses isomères dérivés des divers amylènes, le propylacétylène, l'isopropylacétylène et les pseudopropylacétylènes $\alpha\alpha\beta$;

Le *Pipérylène;*

L'*Isoprène;*

Le *Térène.*

VALÉRYLÈNE.

REBOUL l'appelle aussi diméthylallène.

Sa formule brute est C^5H^8. BOURGOUIN la développe de la façon suivante:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = C = CH^2$$

ce qui en fait un carbure diéthylénique. BERTHELOT et JUNGFLEISCH en donnent le schéma que voici:

$$CH^3 \equiv C—CH^2—CH^3$$

qui en fait un carbure acétylénique; nous verrons plus loin que cette opinion est fort discutée.

Le poids moléculaire du valérylène est de 68.

Ce corps a été isolé la première fois par REBOUL (*C. R.*, tome LX, 803) en chauffant le bromure d'amylène ordinaire ou bromure de triméthylène $C^5H^{10}Br$ avec la potasse alcoolique entre + 140° et + 160° pendant plusieurs heures. Lorsque l'action est terminée, on traite par l'eau qui sépare le valérylène du bromure de potassium, on a ainsi un liquide épais que l'on soumet à la distillation, ce qui passe entre + 44/46° selon BOURGOUIN, + 56° selon BERTHELOT et JUNGFLEISCH, constitue le valérylène. On peut encore l'obtenir en chauffant l'un de ses isomères que nous étudierons plus loin, le propylacétylène. $CH \equiv C—CH^2—CH^2—CH^3$ avec la potasse alcoolique à + 170°; il y a transposition moléculaire. Le phénomène est d'ailleurs reversible: en contact avec le sodium à 100°, c'est-à-dire à une température plus basse, le valérylène se transforme en propylacétylène par une transformation inverse.

D'après ces réactions, on voit que le carbure générateur du valérylène n'est autre, en effet, que l'amylène auquel on donne aussi le nom de valérène ou de pentène. Il est intéressant de dire quelques mots de ce corps, que l'on peut considérer comme le point de départ d'une synthèse complète des terpènes et de leurs dérivés. L'amylène ordinaire d'où naît le valérylène a pour formule brute C^5H^{10} que l'on développe de la façon suivante.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = CH—CH^3$$

C'est un triméthyléthylène ou, d'après la nomenclature de Genève, un méthyl-2-butène-2.

Découvert par BALARD, en 1844, il a été étudié par BERTHELOT, WURTZ, BAUER, BUFF, CARIUS, ELTEKOFF, ERMOLAIEW, ETARD, FLAVITZKY, LIPPMANN, REBOUL et WYSCHNEGRADSKY. Il dérive de l'alcol amylique de fermentation, inactif, traité par le chlorure de zinc, son point d'ébullition est 36°8. Il a quatre isomères et ces divers produits sont susceptibles de se transformer les uns dans les autres avec une très grande facilité; ce sont:

L'*amylène normal,* ou propyléthylène, éthylallyle, amylène-α ou pentène-4,

Digitized by Google

dont la formule développée est $CH^3—CH^2—CH^2—CH = CH^2$; point d'ébullition + 38/39°;

L'*amylène* β, ou méthyléthyléthylène symétrique, pentène-3, éthylpropylène, dont la formule développée est $CH^3—CH^2—CH = CH—CH^3$; point d'ébullition + 36°;

L'*amylène* γ, ou méthyléthyléthylène asymérique, éthylméthylvynilène, méthyl-3-butène-3, dont la formule développée est $CH^3—CH^2—C(CH^3) = CH^2$; point d'ébullition + 31;

L'*isoamylène* α, ou isopropyléthylène, méthyl-2-butène-3 $(CH^3)^2 = CH—CH = CH^2$; point d'ébullition + 25°.

De chacun de ces isomères de l'amylène dérive un isomère du valérylène.

Ce pentène constitue un liquide incolore, très mobile, à peu près insoluble dans l'eau et possédant une odeur alliacée très prononcée. Son point d'ébullition est de + 56°, à la pression normale, sa densité de vapeur est de 2,35.

D'après BOUCHARDAT, en autoclave, à + 260°, il se polymérise et donne du *camphène* inactif $C^{10}H^{16}$ ou $(C^5H^8)^2$, traité par SO^4H^2, selon REBOUL, donne un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ et un bornéol $C^{10}H^{18}O$.

Il est sans action sur le chlorure de cuivre ammoniacal, ce qui prouve qu'on l'a longtemps considéré à tort comme un carbure acétylénique, la formule $(CH^3)^2 = C = C = CH^2$ qui en fait un carbure éthylénique, serait donc la vraie, WURTZ a d'ailleurs soutenu que le groupement $C \equiv CH$ ne se trouvait pas dans le valérylène.

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ et de l'acide propionique $C^3H^6O^2$.

Refroidi fortement, il se combine lentement au brome, en donnant à la fois un dibromure $C^3H^8Br^2$ et un tétrabromure $C^5H^8Br^4$, mélange que l'on peut séparer par distillation.

Le dibromure bout à 166-167°. Il s'unit au brome qui le transforme facilement en tétrabromure, liquide épais qui ne se solidifie pas à — 10°. Lorsque l'on soumet directement le mélange des deux bromures à l'action de la potasse alcoolique, la réaction est complète, on peut isoler du produit traité par l'eau, puis distillé, les quatre corps suivants:

1° Du dibromure de valérylène bouillant à + 170-175°;

2° Un éther bromé $C^5H^9Br(C^2H^6O)$;

3° Du valérylène bromé C^5H^8Br, liquide bouillant à + 125-127°;

4° Du valylène C^5H^6 mélangé à une petite quantité de valérylène; le valérylène bout à + 45/50°, il a l'odeur alliacée et se décompose à chaud. Sous l'action de la lumière solaire, quand on prolonge l'action du brome, on obtient une combinaison cristallisée C^5H^7Br, Br^4.

Le valérylène bromé est peu stable, il se colore lentement et ne peut être distillé sans décomposition. Il se combine avec le brome directement, même à basse température. Agité avec la solution ammoniacale de chlorure cuivreux, il se transforme en salylure cuivreux, corps jaune et solide; en même temps il se forme du bromure cuivreux et de l'eau.

L'équation chimique se présente ainsi:

$$C^5H^7Br + 2CuO = C^5H^5Cu + CuBr + H^2O.$$

Cette réaction indique que sous l'action du brome, il s'est produit dans le valérylène une transposition moléculaire et qu'il s'est formé une liaison acétylénique caractérisée par l'action du corps sur le chlorure cuivreux ammoniacal. Avec l'acétate d'argent, il y a, par double décomposition, formation d'acétates de valérylène qui, décomposé par l'hydrate de potasse, donnent des hydrates de valérylène. Le valérylène bromé s'unit, à basse température, à Br et donne des composés $C^5H^7Br^3$ et $C^5H^7Br^5$.

Le dibromhydrate de valérylène, chauffé avec l'acétate d'argent à + 100°, pendant huit heures, donne à la fois le mono et le diacétate de valérylène. Le pre-

Digitized by Google

mier qui bout vers 153°, a une odeur de poivre, la potasse le transforme en hydrate de valérylène, analogue à celui dérivé du valérylène bromé. C'est un liquide aromatique, plus léger que l'eau. Le diacétate de valérylène, qui bout vers 205°, est un liquide épais, insoluble dans l'eau et que la potasse décompose en acétate de potassium et en glycol amylénique ou dihydrate de valérylène.

Le valérylène se combine avec les hydracides en donnant des composés à 1 ou 2 molécules d'hydracides. Chauffé en tube scellé, il donne un sésquiterpène des produits de polymérisation et un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ quadrivalent, qui se combine à HCl et peut se transformer en terpène.

Il se combine lentement à froid, rapidement à 100°, avec l'acide chlorhydrique concentré: le produit de la réaction lavé à l'eau, puis distillé, fournit simultanément un monochlorhydrate C^5H^8HCl et un dichlorhydrate C^5H^82HCl. Le monochlorhydrate est liquide, très mobile et plus léger que l'eau dans laquelle il ne se dissout pas; il possède une odeur forte, peu agréable, rappelant celle du chlorure d'amyle, et bout vers + 100°. Le dichlorhydrate bout entre + 150° et + 152°, il est plus lourd que l'eau et insoluble dans ce liquide. Ces deux chlorhydrates sont solubles dans l'éther, la ligroïne, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Mêlé à l'acide bromhydrique très concentré, le valérylène s'échauffe, rougit, et on recueille à la distillation fractionnée deux produits: l'un est un monobromhydrate ayant son point d'ébullition à + 115° C^5H^8HBr, l'autre est un dibromhydrate $C^5H^8(HBr)^2$, qui distille vers 280° en se décomposant partiellement. Il est à remarquer que le monobromhydrate a la même formule que l'amylène bromé. Toutefois, bien que ces deux composés aient le même point d'ébullition, ils sont isomériques, car le monobromhydrate de valérylène donne, avec le brome, un composé liquide, tandis que l'amylène bromé fournit avec Br un composé cristallisé.

L'acide iodhydrique fumant s'unit rapidement au valérylène par simple agitation: de cette action résulte, comme pour l'acide bromhydrique, un mélange de deux corps: le mono et le diiodhydrate de valérylène. Ce dernier a seul été isolé à l'état de pureté: c'est un liquide lourd, mobile, et dont le point d'ébullition est entre + 140° et + 142°. Le bromure de valérylène s'unit à la triméthylamine, ainsi que l'a indiqué LADENBURG, quand on chauffe le mélange de ces deux corps entre + 80° et + 100°. En ajoutant de l'acide iodhydrique, on précipite de petits prismes d'un jaune clair ayant pour formule $C^8H^{17}AzIBr$. Agité avec du chlorure d'argent et de l'eau, ce composé échange son iode contre du chlore et se transforme en chlorobromure $C^8H^{17}AzClBr$, corps peu soluble, qui cristallise en belles lamelles brillantes, son chloroplatinate, $(C^8H^{17}AzCl)PtCl^4$ se présente sous la forme de prismes peu solubles.

Il existe divers isomères du valérylène correspondant aux divers amylènes et qui sont le propylacétylène, l'isopropylacétylène, le pseudopropylacétylène-α ou méthyléthylèneacétylène et le pseudopropylacétylène-β fort peu étudié. Ce sont des carbures acétyléniques vrais ou substitués, sauf le pseudopropylacétylène-β.

PROPYLACÉTYLÈNE.

Il dérive de l'amylène normal $CH^3—CH^2—CH^2—CH = CH^2$ et sa formule s'écrit:

$$CH^3—CH^2—CH^2—C \equiv CH$$

C'est donc un type de carbure acétylénique vrai, tels que les a caractérisés FRIEDEL, répondant à la formule $RC \equiv CH$, c'est-à-dire un acétylène monoalkylé.

On le prépare en traitant la méthylpropylacétone chlorée par la potasse alcoolique. La réaction suit deux phases, dans la première il se forme un carbure éthylénique monohalogéné, puis dans la seconde se forme le carbure acétylénique, du chlorure d'amylidène on passe à l'amylidène chloré, comme l'a exposé LIMPRICHT, puis au propylacétylène. C'est un liquide bouillant à 48-49°, son odeur est alliacée; il fournit avec le brome un bromure à odeur camphrée, bouillant à + 190° et un tétrabromure bouillant à + 275° et qui reste encore liquide à

Digitized by Google

— 150°. Le propylacétylène est le véritable homologue supérieur de l'allylène et de l'acétylène : il précipite en jaune la solution ammoniacale de chlorure cuivreux en donnant un corps $CH^3—CH^2—CH^2—C \equiv CuOH$, précipité jaune qui, traité par l'acide chlorhydrique régénère l'hémiterpène. Ce composé cuprique, traité par un oxydant faible, comme le ferrocyanure de potassium, se polymérise en doublant sa molécule. Avec le nitrate d'argent ammoniacal on obtient un précipité blanc, ayant pour formule $CH^3—CH^2—CH^2—C \equiv CAg$, produit qui explose, soit par choc, soit par élévation de température. En solution alcoolique le nitrate d'argent s'unit à lui pour donner un corps $CH^3—CH^2—CH^2—C \equiv CAg—Ag\,AzO^3$, qui est susceptible de cristalliser. Le propylacétylène s'unit comme tous les carbures acétyléniques à tous les sels de mercure sauf l'iodure, et le sel trimercurique qui se forme traité par l'eau à l'ébullition, donne une méthylacétone avec régénération du sel mercurique initial. En présence de glace, on obtient cette même méthylacétone par action de l'acide sulfurique étendu au 1/5. Traité par le sodium ou le potassium, ce carbure acétylénique vrai donne, en présence d'acide carbonique, de l'acide acétylène carbonique. Sous l'influence de la potasse alcoolique à + 150°, il subit une transformation isomérique et, comme chez lui, le carbone voisin du carbone acétylénique est lié à 2 atomes d'hydrogène, il y a formation d'un carbure acétylénique substitué, le pseudopropylacétylène-α ou méthyl éthylène acétylène. On a :

$$CH^3—CH^2—CH^2—C \equiv CH \rightarrow CH^3—CH^2—C \equiv C—CH^3.$$

Oxydé, le propylacétylène se scinde à l'endroit de la triple liaison.

BERTHELOT l'a obtenu synthétiquement de toutes pièces, par soudure du propylène et de l'acétylène libres. Par polymérisation, BOUCHARDAT a transformé le propylacétylène en terpilène.

ISOPROPYLACÉTYLÈNE.

Il dérive de l'isoamylène-α $(CH^3)^2 = CH—CH = CH^2$ et a pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH—C \equiv CH$$

C'est encore un carbure acétylénique vrai monoalkylé et il se conduit vis-à-vis des divers réactifs comme le propylacétylène ; toutefois sous l'influence de la potasse alcoolique à + 150°, comme chez lui le carbure voisin du carbure acétylénique, n'est lié qu'à un atome d'hydrogène, il donne par transformation moléculaire un carbure allénique, le diméthylallène dissymétrique. On a :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH—C \equiv CH \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = C = C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

On obtient l'isopropylacétylène, en traitant l'aldéhyde valérique par le bromure de phosphore, on a ainsi le bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$ bouillant entre + 170° et + 180°, que la potasse transforme, à l'ébullition, en bromamylène $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH—CH = CHBr$, bouillant à + 110°. Ce produit isolé par BRUYLANTS, ne doit pas être confondu avec le bromamylène de REBOUL, $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH—CBr = CH^2$, qui a son point d'ébullition à + 115°. On chauffe le bromamylène ainsi obtenu avec de la potasse en tube scellé, puis on traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau ; par distillation fractionnée on obtient l'isopropylacétylène qui passe à + 30°. On peut aussi l'obtenir par l'action de la potasse alcoolique sur l'isopropyléthylène bromé. C'est un liquide mobile, doué de l'odeur alliacée, ayant pour densité à + 11° 0,652 ; son point d'ébullition est à + 28°.

Digitized by Google

Il forme avec le brome deux bromures, un di et un tétrabromure, qui restent liquides à — 20° et qui possèdent une odeur camphrée très prononcée. Vis-à-vis des sels d'argent, de cuivre et de mercure, il se conduit comme le propylacétylène; toutefois, le sel de cuivre est beaucoup plus altérable. Oxydé par la liqueur chromique, il donne de l'acétone, de l'acide acétique et de l'acide lactique. En le traitant par l'acide sulfurique, FLAWITZKY et KRELOFF ont obtenu également une acétone $(CH^3)^2 = CH—CO—CH^3$; en présence du sodium l'isopropylacétylène le dissout sans dégagement d'hydrogène en donnant un composé $(CH^3)^2—CH—CH = CHNa$. LAGERMARCK a traité cette combinaison sodique par l'acide carbonique et il a ainsi obtenu un acide identique à l'acide pyrotérébique $(CH^3)^2—CH = CH—CO^2H$.

(*A suivre.*)

Théorie physico-chimique de la teinture

PAR M. ERNEST LAZUECH,

Ingénieur chimiste de l'Institut de Chimie appliquée de l'Université de Paris.

Les composés colorés jouissant de propriétés tinctoriales contiennent un groupement salifiable, c'est-à-dire susceptible de donner des sels. Ce groupement peut être acide, basique ou neutre, mais cette fonction a un caractère commun dans toutes les matières colorantes, c'est de les dissocier électrolytiquement, et les produits de cette décomposition, les *ions*, jouent un rôle très important dans les phénomènes de teinture.

On sait que pour une même masse de molécules dissoutes, la pression osmotique est proportionnelle à la concentration (loi de MARIOTTE-VAN'T HOFF): lorsqu'on met en présence un bain de teinture et une fibre dans laquelle le colorant est soluble, il tend à se former un équilibre entre la solution formant le bain de teinture, la fibre et le colorant, tel que si l'on désigne par P et p la pression osmotique du liquide et du solide, V et v leur volume, on tend vers la relation limite $PV = mpv$, m étant constant pour une fibre dans un état donné; et comme la pression est indépendante du solvant et du corps dissous (loi de VAN'T HOFF), $(P+p)$ est égal à la pression osmotique totale des éléments dissous du liquide et du solide.

Si $PV \leqq mpv$, la solution aqueuse du colorant ne peut céder à la fibre aucun de ses éléments, il n'y a pas teinture; mais si on fait croître le facteur PV, ou si on diminue mpv, tout colorant soluble dans la fibre y passe dès que la relation $PV > mpv$ se trouve satisfaite.

On peut augmenter le facteur PV en augmentant le nombre de molécules dissoutes, c'est-à-dire en ajoutant du colorant. On peut encore augmenter la pression osmotique par une élévation de température (loi de GAY-LUSSAC); mais comme en général elle ne croît pas dans la même proportion dans la solution liquide et dans la solution solide, il est possible de satisfaire la relation $PV > mpv$. Si le composé est électrolytiquement dissociable, et c'est ici le cas, l'élévation de température fait souvent croître le nombre de molécules dissociées, et par conséquent la pression osmotique; elle peut varier différemment dans la fibre et le bain de teinture. Par addition d'un composé soluble dans l'eau et insoluble dans la fibre, comme la dextrine, le glucose, ou mieux un électrolyte $\underset{+\ -}{NaCl}$, $\underset{-\ +}{SO^4Na^2}$, $\underset{+\ -}{HCl}$, $\underset{+\ -}{NaOH}$, etc., la pression osmotique croit proportionnellement au nombre des *éléments*, et la fibre dissout les *éléments* qui y sont solubles, de sorte que l'on tende vers l'équilibre $PV = mpv$.

Au contraire, si on retire une partie du colorant, soit par précipitation, soit par dilution d'une solution totalement dissociée, ou si on diminue la pression osmotique par un tout autre procédé, le colorant quitte la fibre pour passer dans la solution aqueuse, on a un éclaircissement.

Digitized by Google

Les ions jouissent de la propriété de teindre les fibres de leur couleur propre. En effet, une solution de rosaniline est incolore et n'est pas dissociée électrolytiquement; en formant le sel, qui est un électrolyte, on voit apparaître la couleur rouge de l'ion: de même l'éther éthylique de la phénolphtaléine tétrabromée est jaune pâle et n'est pas dissocié, son sel de soude, dissocié en ses ions, est coloré en bleu; et c'est en rouge que teint la rosaniline et en bleu l'éther éthylique de la tétrabromophénolphtaléine. Ainsi s'explique ce fait que les colorants teignent non avec la couleur qui leur est propre, mais avec celle de leurs sels, en solution étendue, c'est-à-dire dissociés en leurs ions.

Lorsque la limite de dissociation est atteinte dans la fibre, les ions libres se combinent entr'eux en régénérant le produit non dissocié, et on a dans la fibre un mélange du sel du colorant et de ses termes de décomposition: la somme des *éléments* dissous étant fonction de la pression osmotique. Si les ions et le sel ont la même nuance, la teinte ne change pas; mais souvent les colorations sont différentes: ainsi le rouge oxamine MT (tétrazoditolyle — toluylèneamidosulfoniqueazorésorcine — résorcine) teint d'abord en rouge brun couleur de ses ions, puis en violet brun, la couleur bleue du produit s'ajoutant à celle de ses ions.

De même s'expliquent les modifications de certaines nuances avec l'état hygrométrique de l'air, qui fait varier la proportion d'eau contenue dans la fibre, et par conséquent le nombre de ses ions. C'est un phénomène de même nature qui se produit, quand les colorants sont dissociés par la chaleur, alors leur nuance vire au repassage, mais reprend la couleur primitive en reprenant son premier état d'équilibre.

La résistance aux divers agents prend un sens très net avec la théorie de la dissociation électrolytique. La solidité aux acides et aux alcalis devient la résistance aux ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{--}{OH}$. Avec le lavage c'est la facilité d'ionisation dans l'eau qui intervient, et la résistance à la lumière est peut-être la résistance à la décharge électrique.

Aussi les produits donnant par réaction chimique des colorants solubles dans la fibre, mais résistants aux divers agents, donnent des couleurs solides: c'est le cas des colorants à mordants, insolubles dans l'eau, et où l'ion introduit par le mordant a souvent une coloration propre; c'est le cas des colorants sulfurés R, $\overset{+}{S}$, où l'ion R semble se polymériser et ne pouvoir régénérer le produit primitif; c'est encore le cas pour les composés qui, par réaction chimique, transforment un produit peu solide ou même incolore, en un colorant offrant de bonnes qualités tinctoriales (colorants de cuve, couleurs diazotées, etc.); cela paraît être encore le cas des colorants basiques dans leur action sur les colorants substantifs.

L'étude des phénomènes d'ionisation dans les bains de teinture confirme la règle de WITT. De deux colorants analogues le meilleur est celui qui présente les propriétés salifiables les plus marquées, c'est-à-dire qui donne le plus facilement un électrolyte. Elle explique la différence d'action des divers colorants en fonction de leur pression osmotique. Enfin, elle introduit un nouvel élément susceptible de fournir le pouvoir chromogène: c'est la charge d'électricité. Chaque fonction apporte avec elle, dans ses groupements atomiques, une charge d'électricité positive ou négative: ces charges s'ajoutent algébriquement, et de même qu'à chaque longueur d'onde correspond une couleur déterminée, de même à chaque charge électrique correspond une couleur fixe toujours la même.

BIBLIOGRAPHIE

L'Industrie chimique du bois. Leurs dérivés et extraits industriels, par P. DUMESNY, ingénieur-chimiste et J. NOYER, ingénieur-chimiste. Avec une préface de M. FLEURENT. Gr. in-8° de 402 p. Paris, libr. Bernard TIGNOL (S. M.)

Tant que le bois resta confiné au domaine de l'industrie du meuble et du

Digitized by Google

bâtiment et au chauffage domestique, les forêts et les bois pouvaient suffire amplement aux besoins tout en restant une matière première peu coûteuse, mais, avec les progrès de la science et de la civilisation, on vit successivement l'industrie du papier, le développement gigantesque des chemins de fer et des télégraphes, consommer des quantités de bois considérables, à tel point que beaucoup de contrées sont actuellement déboisées.

Mais ce qui, actuellement, contribue le plus à raréfier cette matière première, c'est l'industrie chimique du bois et plus particulièrement la distillation sèche du bois, qui a atteint, dans le monde entier, des proportions considérables. Ainsi, en Europe, les capitaux employés dépassent un milliard de francs. Il nous suffira de passer en revue les chapitres de cet important ouvrage pour en apprécier toute sa valeur.

La première partie traite des principaux procédés de carbonisation du bois et des principaux appareils de distillation sèche des bois.

Nous aurions eu du plaisir à trouver dans ce livre la distillation si importante des bois résineux et l'étude des goudrons qui en dérivent, tels que ceux de Norvège, et de l'huile de cade si importante en médecine.

On trouvera, avec d'importants détails, l'industrie de l'acide acétique, des acétates, de l'alcool méthylique, de l'acétone, le traitement des goudrons et les essais analytiques des matières premières.

La 2e partie traite de la fabrication d'extraits divers, tels que ceux de châtaigniers, de chêne, de quebracho, de sumac, et d'autres matières tannantes employées dans la tannerie, et se termine par un chapitre sur l'analyse des tanins.

Dr GILLOT

Fabrication des Essences et des Parfums. (Chimie des parfums) ; par DURVELLE (J.-P.), chimiste-parfumeur. Deuxième édition entièrement refondue. Un fort vol. gr. in-8° de 620 pages avec fig. Br. : 15 fr. Rel. percaline : 16 fr. 50. Lib. H. DESFORGES, Paris (1908).

La première édition de cet ouvrage avait reçu de la part des fabricants de parfums l'accueil le plus flatteur. Malheureusement, elle avait été tirée à un nombre exagéré d'exemplaires, ce qui en a retardé la refonte. Aussi que de chemin parcouru depuis quinze ans ! que de progrès réalisés non seulement dans la fabrication des parfums synthétiques, mais encore et surtout dans l'étude des essences et parfums naturels ! Ces études et ces recherches ont fait l'objet de publications nombreuses, toujours intéressantes, qui se trouvent dispersées dans les périodiques français, allemands, anglais, etc.

L'auteur a assumé la tâche de mettre la nouvelle édition en harmonie avec les progrès réalisés dans le domaine des parfums, en analysant, classant et codifiant en quelque sorte les nombreux renseignements épars dans les périodiques. Il s'en est acquitté en savant modeste, avec un tempérament d'éclectique.

Sans donner à la chimie une place prépondérante, il a fait appel à ses lumières dans tout le cours de son travail. Après avoir exposé dans la première partie les divers procédés de fabrication des essences par distillation, expression, enfleurage, etc., et décrit les appareils employés, il a consacré un chapitre spécial à l'étude des éléments contenus dans les essences et les méthodes employées soit pour leur dosage, soit pour leur fractionnement. Ce travail trouve son complément naturel dans les monographies des essences, qu'il a groupées suivant l'ordre de parenté des plantes à parfum. Dans ces descriptions qui n'occupent pas moins de 400 pages, il a tenu compte des nombreuses études publiées à ce jour par les spécialistes, en reconnaissant à chacun ce qui lui appartient.

D'un autre côté, il a englobé dans son travail l'excellent ouvrage de M. Ernest J. PARRY, « The Chemistry of essential oils » pour lequel il avait acquis le droit de traduction, mais qui ne lui paraissait pas pouvoir être traduit dans sa forme originale. Il lui a emprunté son plan ainsi que de nombreux renseignements qui reflètent les travaux personnels de M. PARRY.

Ainsi présentée, cette seconde édition constitue un travail entièrement nouveau et forme actuellement l'ouvrage le plus important et le plus complet sur la fabrication des parfums. La clarté et la concision du style en rend la lecture aisée.

Nous avons l'espoir qu'il aura le même succès que la première, et qu'il justifiera une fois de plus le bienveillant accueil dont il a été l'objet. — X.

Chimie et physique appliquées aux Travaux Publics (Analyses et essais des matériaux de construction) ; par J. MALETTE, Conducteur des Ponts et Chaussées. In-16 de 619 p. Paris, lib. H. DUNOD et E. PINAT (1906).

Cet ouvrage fait partie de la Bibliothèque du Conducteur de Travaux publics et a été écrit spécialement pour les gens du métier, tels que les conducteurs

Digitized by Google

des Ponts et Chaussées, les architectes, les entrepreneurs de bâtiments et de construction.

Dans la première partie sont indiqués les lois et les principes de la chimie, de la physique et de la mécanique appliquée aux phénomènes physiques.

Dans la seconde partie, les matériaux sont envisagés au triple point de vue de leurs propriétés chimiques, physiques et mécaniques et aussi au point de vue des analyses et des essais auxquels ils sont soumis.

Les matériaux naturels, tels que pierres, ardoises, sables, bitumes, bois, etc., forment la substance de ce chapitre.

Les matériaux artificiels, tels que chaux, ciments, plâtres, mortiers, briques, fers, fontes et aciers, cuivre, zinc, plomb, etc., comprennent onze chapitres.

Enfin, on trouvera, en ce qui concerne les eaux potables, des renseignements utiles sur les conditions exigées des eaux d'alimentation. Dr GILLOT.

Traité de Géologie : I. « Les Phénomènes géologiques », par Emile HAUG, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Un vol. in-8° raisin (26 x 16), de 540 pages, avec 195 figures et cartes et 71 planches de reproductions photographiques. Broché, 12 fr. 50. Lib. ARMAND COLIN, Paris (1907).

Depuis longtemps le besoin se faisait sentir d'un ouvrage didactique de géologie intermédiaire entre les manuels élémentaires et les ouvrages de référence écrits spécialement pour les professionnels. Le « Traité de Géologie » de M. Emile HAUG vient donc à son heure : il s'adresse à la fois au grand public de lecteurs instruits et aux étudiants de nos facultés et de nos grandes Ecoles.

Cet ouvrage comprendra deux parties d'égale importance. La première partie, « Les Phénomènes géologiques », publiée en entier dans ce volume, forme à elle seule un ensemble qui, grâce au plan adopté, constitue un tout homogène.

M. HAUG décrit d'abord les milieux continental et marin qui sont le siège des phénomènes de sédimentation ; il nous fait assister à l'élaboration des matériaux qui constituent l'écorce terrestre, aboutissant par la dégradation continue du relief terrestre à la formation d'une pénéplaine, dernier terme du cycle des « Phénomènes géologiques ».

En partant de données tout à fait élémentaires, l'auteur met ainsi le lecteur en présence des problèmes les plus élevés de la géologie moderne. Le « Traité de Géologie » présente dès lors un égal intérêt pour le profane et pour le géologue de profession. L'un et l'autre apprécieront les copieuses notes bibliographiques placées à la fin de chaque chapitre, qui guideront le lecteur dans des recherches ultérieures.

L'ouvrage est éclairé par 195 figures et cartes, et illustré de 71 planches de reproductions photographiques qui ont pour but de mettre en lumière les phénomènes géologiques les plus intéressants, et constituent une incomparable leçon de choses. — X.

Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, par Marcel BRILLOUIN, professeur au collège de France. 1re Partie. Généralités. Viscosité des liquides. In-8° de 228 p. Lib. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1907).

L'auteur a rassemblé dans un ouvrage les leçons qu'il a professées au Collège de France en 1898-1899, et 1899-1900.

Le livre I renferme la partie théorique avec les principes généraux et les notions fondamentales tirées des travaux de NEWTON et de COULOMB.

Le livre II concerne la partie expérimentale reposant sur les mémorables expériences de FONTENILLE, celles de WARBURG, relatives au gaz carbonique. Enfin, dans un dernier chapitre, on trouvera une description des expériences de HAGEN, REYNOLDS et COUETTE, sur le passage du régime lent au régime rapide ou hydraulique.

Le second volume annoncé contiendra l'étude des gaz et des caractères généraux des théories moléculaires.

Dr GILLOT.

L'Annuaire International de Paris : « Le Goudron », annuaire des adresses des fabricants, commerçants et fournisseurs de machines. Revue Internationale Technique, Industrielle et Commerciale des distilleries du Goudron, Fabrique d'Asphaltes, Cartons bitumés, agglomérés de brai, Chantiers d'imprégnations, Noir de fumée et Produits chimiques du Goudron de houille. 1er vol. in-8° relié, 75 pages, 7 fr. 50 (France) 6 fr. 50. L'Annuaire International de Paris : « Le Goudron ». Dir. : A. VALABLE-PORTALUPI, Paris, boul. Diderot, 80.

Ce premier volume contient toutes les adresses françaises et des articles intéressants ayant trait aux agglomérés (silice et brais, sur la constitution chimique des huiles lourdes de goudron et sur la préparation de la naphtaline et de l'anthracène purs. — X.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

TABLES GÉNÉRALES DES MATIÈRES

POUR L'ANNÉE 1907

I. Table alphabétique générale par noms d'auteurs. — II. Table alphabétique générale par ordre de matières. — III. Table générale systématique. — IV. Table générale bibliographique. — V. Table générale des illustrations.

TABLE ALPHABÉTIQUE GÉNÉRALE PAR NOMS D'AUTEURS

BAUD (E.). Relation des visites d'usines faites par les étudiants en chimie de la Faculté des Sciences de Montpellier, 6.
BELTZER. Etude sur la fabrication d'un savon à base de peroxyde de sodium, 312.
CHAMBURE (M. de). Rapport de la commission de sauvetage du district du Nord, 282.
DUBOSC (A.). Le camphre, les terpènes et la synthèse du camphre, 162 ; 184 ; 421.
FABRE (L.). Le dosage industriel de l'anhydride carbonique dans les gaz, 361 ; 396.
FAILYER (G.). V. Schreiner.
FRABOT (C.). V. Jean.
GAUTIER (A.). Henri Moissan, 89.
GENIN (V.). Analyses des pâtes de cacao, 303.
GILLOT (Dr A.). Revue annuelle de pharmacie, 33 ; 66 ; 100.
GROGNOT (L.). Les résines synthétiques, 49. — Etat actuel de l'industrie de la présure, 177.
GUEDRAS (M.). Recherches sur la chimie des vernis, 93.
HALEVY (D.). Emile Duclaux, 73.
JABOULAY (E.). Sur le dosage du silicium dans les ferrosiliciums, 161. — Nouvelle méthode de dosage du soufre dans les fontes, fers et aciers, 193.
JAUBERT (G.). Le vingt-cinquième anniversaire de l'École de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris, 217. — L'hydrolithe et la préparation instantanée de l'hydrogène pour le gonflement des ballons de campagne, 266. — Progrès réalisés dans le développement photographique, 349.
JEAN (F.). Etude sur les nouvelles méthodes d'analyse du beurre et les règlements d'expertises, 253. — Essai de l'érythrosine ; dosage de l'iode et du chlore en combinaisons organiques, 419.
JEAN (F.) et FRABOT (C.). Action du méthanal sur les tanins, 289.
JEANCARD (P.). La chimie des parfums en 1906, 153.
JOUVE (A.). Dosage du silicium dans les ferrosiliciums et les siliciures métalliques, 85.
JUSTIN-MUELLER (E.). Considérations théoriques sur les produits obtenus par l'action de l'acide nitrique sur la cellulose, 263.
KUSS (M.). L'emploi des appareils respiratoires dans les mines, 273. — Arrêté concernant l'emploi des appareils respiratoires dans les mines, 281.
LAZUECH (E.). Théorie physicochimique de la teinture, 433.
LE CHATELIER (H.). L'enseignement de H. Sainte-Claire Deville. L'œuvre de Moissan, 405.
LUMIÈRE (A. et L.) et SEYEWETZ (A.). Nouvelles recherches photographiques, 42. — Sur la composition et les propriétés des sels qui prennent naissance dans le fixage des plaques au gélatino-bromure et au gélatino-chlorure d'argent, 291. — Recherches de chimie photographique, 385.
MARRÉ (F.). A quelles conditions doit satisfaire le lait destiné à l'alimentation de l'homme et à celle du nourrisson, 301.
MATILLON (Dr J.). La méthode des cultures pures. Traitement de choix des entérites infantiles, 304.
METCHNIKOFF (Dr). Quelques remarques sur le lait aigre, 77.
MURAOUR (H.). Niveau constant pour laboratoires, 359.
NEVEU (R.). Sur un nouvel uréomètre, 21.
PIUTTI (A.). Une leçon de Madame Curie, 369.
RODIE (J.). Les essences de genevriers, 18.
ROUSSET (H.). L'industrialisation de l'analyse, 105. — Limite de la précision dans le dosage des éléments fertilisants, 309.
SAPORTA (A. de). Dosage simple et rapide du cuivre par volumétrie gazeuse, 238.
SATIE (C.). V. Jeancard.
SCHREINER (O.) et FAILYER (G.). Méthodes de dosage basées sur la colorimétrie, le trouble des liqueurs et la volumétrie employées pour l'étude des terres, 196 ; 218 ; 242.

Digitized by Google

SEYEWETZ (A.). V. Lumière.
SMET (G. de). Application des procédés graphiques à l'étude des électrolytes binaires et complexes, 325. — V. aussi de Voldère.
TASSILLY (E.). Voyage d'étude des élèves de l'Ecole municipale de physique et chimie industrielles de Paris, 113 ; 147.
TRUCHOT (M. P.). La théorie du grillage oxydant de la pyrite de fer et de la blende et les nouveaux fours mécaniques de grillage, 1 ; 54.
TUGOT (Dr M.). Constatations cliniques personnelles sur un ferment lactique solutionné, 418.
VANDEVELDE (Dr A.). Codex alimentaire néerlandais, 372 ; 393.
VOLDERE (G. de) et SMET (G. de). Nouvelles méthodes d'analyses des gaz combustibles, 233.

TABLE ALPHABÉTIQUE PAR ORDRE DE MATIÈRES

ACETYLENE. Action sur l'anhydride iodique, 67.
ACETYLENE (isopropyl). Constitution, propriétés, 432.
ACETYLENE (propyl). Constitution, propriétés, 431.
ACHILLEA NOBILIS (essence). Note, 159.
ACIDES GRAS. Préparation des acides monoiodés, 36.
ACIDOL. Composition. Emploi thérapeutique, 41.
ACIER. Dosage du soufre dans l', 193.
ACONITINE. Réaction de l', 100.
ALBUMINE. Distinction de la mucine d'avec l'albumine pathologique, 102.
ALMOTEINE. Constitution, 41.
ALUMINIUM (phénate de). Préparation, 37.
ANALYSE CHIMIQUE. Industrialisation de l', 105. — Limite de précision dans l', 309.
ANTIMOINE. Différentes sortes allotropiques de, 34.
ANTIMOINE (tartrate d'). Préparation, 36.
ANTIPYRINE. Réaction caractéristique de l', 70.
APPAREILS respiratoires. Historique des, 273. — Etat actuel de la question des, 275. — Propositions de la Commission des, 277. — Arrêté concernant leur emploi, 281. — Différents types d'appareils respiratoires. — Hors texte, n° 14.
ARBUTINE. Réaction de l', 100.
ARGENT. Recherche dans les tissus, 68.
ARGON. Préparation, 33.
ARSENIC. Recherche dans les matières organiques, 67.
ARSENIEUX (acide). Dosage de l', 68.
ARSENIQUE (acide). Dosage de l', 68.
ARSINE (méthyl). Propriétés des dérivés de la, 36.
ASPIROPHENE. Composition. Emploi thérapeutique, 41.
AZOTE. Analyse industrielle de l', 106.
AZOTEUX (acide). Dosage de l', 67.
AZOTIQUE (acide). Dosage de l', 67.
BACKLOUSIA CITRIODORA (Essence de). Constantes de, 158.
BAINS de fixage photographique, 44.
BARYUM (bromoborate). Préparation, 34.
BARYUM (cacodylate). Préparation, 36.
BENZOIQUE (acide). Différenciation des acides de diverses sources, 70.
BENZOSALINE. Composition. Emploi thérapeutique, 41.
BERBERINE. Réaction de la, 100.
BERTHELOT. La mort de Monsieur et Madame, 129 ; — Leurs obsèques, 130. — Biographie de Pierre-Eugène-Marcellin, 135 ; — Son œuvre scientifique, 136 ; — Ses méthodes de travail, 145.
BEURRE. Nouvelle méthode d'analyse et règlement d'expertise, 253.
BIERE. Fabrication, 15.
BISMUTH (borate). Préparation, 35.
BISMUTH (camphorate). Préparation, 35.
BISMUTH (citrate). Préparation, 35.
BISMUTH (salicylate). Préparation, 35.
BISMUTH (tartrate). Préparation, 37.
BLENAL. Composition, 41.
BLENDE. Théorie du grillage oxydant de la, 1 ; 54.
BOROVERTINE. Composition, propriétés, 41.
BROME (fluorure). Préparation, 34.
BROMEINE. Constitution. Emploi médical, 41.
BROMOFORME. Action de la lumière sur, 36. — Dosage du, 69.
BORATES. Préparation des poly-, 34.
BOUGIES. Fabrication des, 7.
BRASSERIE de la Méditerranée. Visite à la, 15.
CACAO. Analyse des pâtes de, 303.
CAFE. Teneur en caféine de l'infusion de, 40.
CALCIUM (bromoborate). Préparation, 34.
CALCIUM (hydrure). Fabrication industrielle, 34.
CAMPHRE. Etude, synthèse, 162 ; 184 ; 421.
CANTHARIDINE. Dosage de la, 101.
CARAMELS. Présence du formol dans les, 36.
CARBONE (sulfure de). Fabrication du, 13.
CARBONIQUE (acide). Dosage industriel de l', 361 ; 396. — Analyse automatique de l', 396.
CARLINA ACAULIS (essence de). Etude de l', 160.
CARLINE (oxyde de). Constitution, 156.
CARLINENE. Etude, 155.
CARVEOL (pino). Etude, 154.
CELLULOSE. Etude théorique des produits de l'action de l'acide azotique sur la, 263.
CHANVRE. Blanchiment au savon de peroxyde de sodium, 319.
CHLORE. Son oxydation par le fluor, 33.
CHLOROFORME. Action de la lumière sur le, 36.
CITROCOLLE. Propriétés thérapeutiques, 41.
COCAINE. Réactions de la, 100.
CODEINE. Sa différenciation d'avec la thébaïne, 100.

Digitized by Google

CODEX alimentarius néerlandais. Extraits du, 372 ; 393.
COMPAGNIE bordelaise de produits chimiques. Visite à la, 10.
COMPAGNIE industrielle des pétroles. Visite à la, 11.
COMPAGNIE des salins du Midi. Visite à la, 12.
COTON. Son blanchiment à l'aide du savon à base de peroxyde de sodium, 316.
CROTONIQUE (aldéhyde). Préparation, 36.
CURIE (Mme). Une leçon de, 369.
DEVELOPPEMENT. Progrès réalisés dans le développement photographique, 349.
DUCLAUX (Emile). Biographie, 73.
EAU OXYGENEE. Dosage de l', 66.
EAUX. Dosage du calcium dans les, 68.
ECOLE de physique et chimie industrielles de la ville de Paris. 25e anniversaire de l', 217.
ENGRAIS. Limite de précision dans l'analyse des, 309.
ENTERITES INFANTILES. Leur traitement par la méthode aux cultures pures, 304.
ERYTHROSINE. Essai de l', 419. — Recherche des composés chlorés dans, 419.
ESSENCES. Formation des, 156. — Constantes et composition des, 158.
ESTORAL. Constitution, 41.
ETABLISSEMENTS Schneider et Cie. Visite aux, 113.
ETABLISSEMENTS Terray et Cie. Visite aux, 120.
EXTRAITS FLUIDES. Dosage de la glycérine dans les, 69.
FABRIQUE de Bougies Faulquier Cadet et Cie. Visite à la, 7.
FABRIQUE de Crême de tartre de MM. Serre et Maurin. Visite à la, 9.
FER. Réaction sensible du, 68. — Dosage du, 68. — Dosage du soufre dans le, 193.
FER (perchlorure). Correction des incompatibilités du, 35.
FERROSILICIUM. Dosage du silicium dans, 85 ; 161.
FIBRES VEGETALES. Leur blanchiment à l'aide du savon de peroxyde de sodium, 320.
FONTE. Dosage du soufre dans les, 193.
FORMUROL. Composition. Emploi thérapeutique, 41.
GAZ. Analyse des gaz combustibles, 233.
GENEVRIERS (essence de). Etude de l', 18.
GLYCERINE. Essai de neutralité de la, 69.
GONYSTYLOL. Etude du, 154.
GONYSTYLUS MIQUELIANUS (Essence de). Etude de l', 160.
HERACLEUM SPONDYLIUM (essence de). Etude de l', 158.
HORDENINE. Préparation, propriétés, 39.
HUILE DE CADE. Etude sur l', 18 ; 38. — Composition, 19. — Emploi de, 20.
HYDROLITHE (l'). et la préparation de l'hydrogène pour le gonflement des ballons de campagne, 266
IODHYDRIQUE (acide). Préparation, 34.
IODIQUE (acide). Action de l'acétylène sur l'anhydride de l', 67.
IODOFAN. Composition, 41.
IODOFORME. Action de la lumière sur, 36.
JASMIFLORINE. Etude sur la, 38.
JASMININE. Etude sur la, 38.
JUNIPERUS PHŒNICA (essence de). Etude de la, 160.
JUTE. Blanchiment à l'aide du savon de peroxyde de sodium, 319.
KAJOE GAROE (essence de). Etude et constantes de l', 160.
LACTIQUE (acide l-). Préparation, propriétés, 36.
LAIT. Recherche du formol dans le, 68. — Recherches sur le lait aigri, 77. — A quelles conditions doit satisfaire le lait destiné à l'alimentation de l'homme et des nourrissons, 301. — Etude complète du, 372. — Analyse du, 372. — Résultats analytiques du, 377. — Falsifications du, 378. — Données sur la composition du, 380. — Sur le L. écrémé, 380. — Analyse de la crême, 381. — Analyse du lait battu, 381. — Sur le L. condensé, 381. — Sur le L. et la crême stérilisés, 393. — Lait pasteurisé, 394. — Poudre et tablette de, 395. — Prise d'échantillon, 395.
LAINE. Son blanchiment par le savon au peroxyde de sodium, 320.
LIN. Son blanchiment par le savon au peroxyde de sodium, 317.
LINORODINE. Etude de la, 38.
LYSARGINE. Constitution de la, 41.
MAGNESIUM (peroxyde). Préparation, 35.
MAISINE. Dérivé iodé de la, 40.
MANUFACTURE de tannin de M. P. Rey. Visite à la, 118.
MATIERES COLORANTES. Célébration internationale du Jubilé de l'industrie des M. C. du goudron de houille, 25.
MATIERES ORGANIQUES. Leur destruction pour les recherches toxicologiques, 69.
MENTHONE. Formation, 155.
MERCURATES (iodo). Préparation des, 35.
MERCURE (cholates). Préparation des, 41.
MERCURE (oxycyanure). Préparation, propriétés, 35.
MERCURE (protochlorure). Incompatibilité du chlorure de sodium et du, 35.
MERGAL. Constitution. Emploi thérapeutique du, 41.
METAUX. Leur préparation à l'état colloïdal, 35.
METHYLIQUE (aldéhyde). Action sur le tannin, 289.
MINES. Les appareils respiratoires pour, 273. — Rapport de la commission de sauvetage du district du Nord, 283. — Appareils de sauvetage pour les, 286.
MOISSAN (Henri). Biographie, 89. — L'œuvre de, 405.
MORPHINE. Dosage de la, 71.
MUSCONE. Etude de la, 155.
MYRTENOL. Préparation, propriétés, 154.
NAPHTOL. Distinction des isomères α- et β- du, 69.
NEOSIODE. Composition. Emploi thérapeutique, 41.
NEROL. Etude : préparation, propriétés, formules, 154.
NEUREMINE. Composition, emploi médical, 41.
NICKEL. Caractérisation du, 68.
NIVEAU constant, pour laboratoires, 359.
OCOTEA usambariensis (essence de). Etude de l', 160.
OMOROL. Constitution, 41.
OZONE. Recherche de l', 66.
PAILLE. Son blanchiment au savon de peroxyde de sodium, 319.
PAPETERIE de Lancey. Visite à la, 150.

Digitized by Google

PARFUMS. La chimie des P. en 1906, 153. — L'analyse des, 153. — Etude chimique des constituants des, 153. — Extraction des, 156.
PENTOSES. Dosage des, 101.
PETROLE. Raffinage du, 11.
PHARMACIE. Revue annuelle de, 33 ; 66.
PHENOLS NITRES. Préparation des anhydrides mercuriques des, 37.
PHENOLS (poly). Caractérisation des, 70.
PHENYFORME. Composition, propriétés, 41.
PHOSPHORE. Oxydation du, 34.
PHOSPHORE (iodure). Préparation, 34.
PHOSPHORIQUE (acide). Analyse industrielle de l', 108.
PHOTOGRAPHIE. Développement, 349.
PICROTOXINE. Caractérisation de la, 70.
PILOCARPINE. Réaction de la, 100.
PINENE. Etude du, 155.
PITTOSPORUM undulatum (essence de). Etude du, 160.
PITTYLENE. Composition, emploi, 41.
PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES. Composition et propriétés des sels qui prennent naissance dans le fixage des plaques au gélatino-bromure ou au gélatino-chlorure d'argent, 291. — Action de l'eau et des solutions développatrices sur la sensibilité à la lumière des plaques au gélatino-bromure, 295. — Développement des plaques autochromes, 385.
PLOMB. Dosage du, 68.
POILS. Leur blanchiment par le savon au peroxyde de sodium, 322.
PRESURE. Etat actuel de l'industrie de la, 177.
PROPONOL. Constitution. Emploi médical, 41.
PROTOSAL. Constitution. Emploi médical, 41.
PRULAURASINE. Etude sur la, 38.
PYRAZOLONES. Synthèse, 40.
PYRITES. Théorie du grillage oxydant de la pyrite de fer, 1 ; 54.
PYROGALLIQUE (acide). Altération et conservation des solutions d', 391.
QUININEPHYTINE. Composition. Emploi médical, 41.
QUINIQUE (acide). Dérivés de l', 37.
QUINOIDINE. Réaction de la, 101.
QUINQUINA. Dosage des alcaloïdes du, 100.
RADIOTELLURE. Identité du, 33.
RADIOTHORIUM. Note sur le, 33.
RAFFINERIES de la Méditerranée. Visite aux, 16.
RESINES. Etude des R. synthétiques, 49. — Synthèse des R. formées par les aldéhydes, 49. — R. de Hlasiwetz, Barth et Grabowski, 49. — R. eugénique, 49. — R. de Barth, 50. — R. d'aldéhyde de Wurtz, 50. — Synthèse des R. formées d'aldéhydes et de phénols, 51. — Synthèse de la R. de Kleeberg, 51 — Synthèse de la gomme-laque artificielle de Blumer, 52. — Synthèse de la R. transparente de De Laire, 53.
RESORCINE. Recherche de la 71.
REVELATEURS. Emploi des combinaisons des bases développatrices avec l'acide sulfureux comme, 42.
RUTA. Différence des essences de diverses variétés de, 37.
SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Son enseignement, 405.
SAIODINE. Composition, préparation, 36, 41.
SALICYLIQUE (anhydride). Préparation, 37.
SALICYLIQUE (éther menthyl). Préparation, 37.
SAPONARINE. Etude, 39.
SAPONINE. Recherche dans les boissons mousseuses, 71.
SAPOTOXINE. Etude, propriétés, 38.
SAVON. Fabrication d'un S. de peroxyde de sodium, 312 ; son emploi, 314.
SICCATIFS. Etude des, 95.
SILICIUM. Son dosage dans les ferrosiliciums et les siliciures métalliques, 85 ; 160.
SILICIURES. Dosage du silicium dans, 85.
SOCIETE anonyme des Cartonneries de la Rochette. Visite à la, 119.
SOCIETE générale et unique des ciments de la Porte de France. Visites à la, 125 ; 146.
SOCIETE marseillaise du sulfure de carbone. Visite à l'usine de la, 13.
SODIUM (borate). Recherche du, 67.
SODIUM (perborate). Emploi médical du, 34.
SOL. Méthodes de dosage colorimétrique et volumétrique des éléments du, 196 ; 218 ; 242.
SOPHOL. Constitution du, 41.
SOUFRE. Raffinage du, 11. — Dosage dans les fontes, fers et aciers, 193
STRONTIUM. Préparation, 34.
STRONTIUM (bromoborate). Préparation, 34.
SULFATES (per). Dosage de l'oxygène actif des, 66
SULFURIQUE (acide). Dosage du, 66.
SYRINGINE. Extraction et étude de la, 38.
TANIN. Dosage du, 70. — Action du méthanal sur les différents, 289.
TANNERIE de MM. les petits-fils de L. Bal. Visite à la, 117.
TEINTURE. Théorie physicochimique de la, 433.
TERPENES. Etude des, 162 ; 184 ; 421.
THEBAINE. Réaction colorée de la, 100. — Différenciation de la codéine et de la, 100.
THEOBROMINE. Préparation du dérivé lithique de la, 40. — Caractérisation de la, 70.
THEOBROMOSE. Constitution, 40.
THEPHORINE. Composition, emploi médical, 41.
UMBELLULONE. Propriétés, formules, 154.
UREE. Dosage dans l'urine. 112.
UREOMETRE nouveau, 21.
URINE. Dosage de l'acétone dans, 69. — Dosage de l'acide urique dans, 102. — Dosage de l'urée dans, 102.
URIQUE (acide). Dosage dans l'urine, 102.
USINES. Visite par les étudiants de la Faculté des sciences de Montpellier, 6.
VALERYLENE. Constitution, propriétés, 429.
VERNIS. Recherches sur la chimie des, 93. — L'huile de bois dans la fabrication des, 93.
VESIPYRINE. Composition. Emploi dans la thérapeutique, 41.
VINS. Dosage de l'acide sulfureux dans, 66.
VOYAGE d'Etudes des élèves de la Faculté des sciences de Montpellier, 6 ; et de ceux de l'Ecole de physique et chimie industrielles de la ville de Paris, 113 ; 147.
ZINC (peroxyde). Préparation, 35.

Digitized by Google

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

APPAREILS DIVERS. Etude des appareils respiratoires : historique, 273 ; — état actuel de la question, 275 ; — proposition de la commission, 277. — Arrêté les concernant, 281. — Différents types, hors texte, n° 14. — Appareil à niveau constant pour laboratoires, 359.

CHIMIE MINERALE. Oxydation du chlore par le fluor, 33. — Préparation du fluorure de brome, 34. — Préparation de l'acide iodhydrique, 34. — Action de l'acétylène sur l'anhydrique iodique, 67. — Identité du radio-tellure, 33. — Préparation de l'argon, 33. — Oxydation du phosphore, 34.— Préparation de l'iodure de phosphore, 34. — Différentes sortes allotropiques de l'antimoine, 34. — Préparation du tartrate d'antimoine, 36. — Préparation des polyborates, 34.

Préparation des métaux à l'état colloïdal, 35. — Préparation du bromoborate de calcium, 34. — Préparation du strontium et de son bromoborate, 34. — Préparation du bromoborate de baryum, 34. — Préparation du cacodylate de baryum, 36. — Préparation du peroxyde de magnésium, 35. — Préparation du peroxyde de zinc, 35. — Préparation, propriétés de l'oxycyanure de mercure, 35. — Sur les cholates de mercure, 41. — Préparation des iodomercurates, 35. — Recherche de l'argent dans les tissus, 68. — Préparation des borate, camphorate, citrate, salicylate de bismuth, 35 ; et celle du tartrate, 37.

CHIMIE MINERALE APPLIQUEE. Les appareils respiratoires pour mines, 273. — Rapport de la Commission de sauvetage du district du Nord, 286. — Appareils de sauvetage p. mines, 286. — Fabrication du sulfure de carbone, 13. — L'hydrolithe et la préparation de l'hydrogène pour le gonflement des ballons de campagne, 266. — Raffinage du soufre, 11. — Fabrication industrielle de l'hydrure de calcium, 34. — Théorie du grillage oxydant de la blende, 1 ; 54 ; et de la pyrite de fer, 1 ; 54.

CHIMIE ORGANIQUE. Action de l'anhydride iodique sur l'acétylène, 67. — Constitution et propriétés du propyl- et de l'isopropylacétylène, 431 ; 432. — Action de la lumière sur le bromoforme, 36. — Action de la lumière sur le chloroforme, 36. — Action de la lumière sur l'iodoforme, 36. — Constitution et propriétés du valérylène, 429. — Préparation des dérivés de la méthylarsine, 36. — Préparation de l'aldéhyde crotonique, 36. — Action du méthanol sur les tanins, 289. — Préparation des acides gras monoiodés, 36. — Constitution, préparation de la saiodine, 36 ; 41. — Préparation, propriétés de l'acide l-lactique, 36. — Etude théorique des produits de l'action de l'acide azotique sur la cellulose, 263.

Préparation du phénate d'aluminium, 37. — Préparation des anhydrides mercuriques des phénols nitrés, 37. — Altération et conservation des solutions de pyrogallol, 391. — Dérivés de l'acide quinique, 37. — Préparation de l'anhydride salicylique, 37. — Etude et synthèse du camphre, 162 ; 184 ; 421. — Etude du carlinène, 155 ; — et du pinène, 155. — Etude des terpènes, 162 ; 184 ; 421. — Sur le pinocarvéol, 154. — Constitution de l'oxyde de carline, 156. — Le gonystylol. 154. — Etude, préparation, propriétés, formule du nérol, 154. — Etude de la muscone, 155. — Préparation, propriétés du myrtenol, 154. — Formule de la menthone, 155. — Préparation et formule de l'umbellulone, 154. — Préparation de l'éther menthylsalicylique, 37. — Sur la jasminine, 38 ; — la jasmiflorine, 38. — Etude de la prulaurasine, 38. — Etude de la saponarine, 39. — Extraction et étude de la syringine, 38. — Etude et propriété de la sapotoxine, 38. — Synthèse des pyrazolones, 40. — Préparation, propriétés de l'hordénine, 39. — Préparation du dérivé lithique de la théobromine, 40. — Constitution du théobromose, 40. — Dérivé iodé de la maïsine, 40. — Sur la linorodine, 38.

CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE. Blanchiment, à l'aide du savon de peroxyde de sodium, du chanvre, 319 ; du coton, 316 ; du jute et du lin, 319 ; de la paille, 317 ; de la laine et des fibres végétales, 320 ; des poils, 322. — Théorie physicochimique de la teinture, 433. — Etude des résines synthétiques, 49. — Synthèse des résines formées par les aldéhydes, 49. — Résines de Hlasiwetz, Barth et Grabowski, 49. — Résine eugénique, 49. — Résine de Barth, 50. — Résine d'aldéhyde de Wurtz, 50. — Synthèse des résines formées d'aldéhydes et de phénols, 51. — Synthèse des résines de Kleeberg, 51. — Synthèse de la gomme laque artificielle de Blumer, 52. — Synthèse de la résine transparente de de Laire, 53. — Etude des siccatifs, 95. — Recherche sur la chimie des vernis, 93. — L'huile de bois dans la fabrication des, 93. — Présence du formol dans les caramels, 36. — Fabrication de la bière, 15. — Raffinage du pétrole, 11. — Fabrication des bougies, 7. — Fabrication d'un savon à base de peroxyde de sodium, 312, et ses applications, 314. — Formation des essences, 156. — Constantes et composition des essences, 158. — Etude des essences : d'Achillea nobilis, 159 ; de Backlousia citriodora, 158 ; de Carlina acaulis, 168 ; de genevriers, 18 ; d'Heracleum spondylium, 158 ; de Gonostylus miquelianus, 160 ; de Juniperus phœnica, 160 ; de Kajoe garoe, 160 ; d'Ocotea usambarensis, 160 ; de Pittosporum undulatum ; 160. — Etude de l'huile de cade, 18 ; 38. — Composition de l'huile de cade, 19. — Emploi de l'huile de cade, 20. — Différenciation des essences de diverses variétés de ruta, 37. — La chimie des parfums en 1906, 153. — L'analyse des parfums, 153. — Etude chimique des constituants des parfums, 153. — Extraction des parfums, 156 — Progrès réalisés dans le développement photographique, 349. — Etude des bains de fixage, 44. — Composition et propriétés des sels qui prennent naissance dans le fixage des plaques au gélatino-bromure ou au gélatino-chlorure d'argent, 291. — Action de l'eau et des solutions développatrices sur la sensibilité

Digitized by Google

à la lumière des plaques au gélatino-bromure, 295. — Développement des plaques autochromes, 285. — Emploi comme révélateurs des combinaisons développatrices avec l'acide sulfureux, 42.

CHIMIE ANALYTIQUE. Industrialisation de l'analyse chimique, 105. — Limite de précision dans les analyses chimiques, 309. — Nouvel uréomètre, 21. — Dosage industriel de l'acide carbonique, 361 ; 396. — Analyse automatique de l'acide carbonique, 396. — Analyse des gaz combustibles, 233. — Dosage de l'eau oxygénée, 66. — Recherche de l'ozone, 66. — Dosage de l'oxygène actif des persulfates, 66. — Dosage de l'acide sulfurique, 66. — Dosage de l'acide azotique, 67. — Dosage de l'acide azoteux, 67. — Analyse industrielle de l'azote, 106. — Analyse industrielle de l'acide phosphorique, 108. — Recherche de l'arsenic dans les matières organiques, 67. — Dosage de l'acide arsénieux, 68 ; — et de l'acide arsénique, 68. — Dosage du silicium dans les ferrosilicium et les siliciures métalliques, 85 ; 160. — Recherche du borate de soude, 67. — Caractérisation du nickel, 68. — Dosage du plomb, 68. — Distinction des deux naphtols, 69. — Distinction de la mucine et de l'albumine pathologique, 102. — Réaction de l'aconitine, 100. — Réaction caractéristique de l'antipyrine, 70. — Réaction de l'arbutine, 100 ; — et de la berberine, 100. — Dosage du bromoforme, 69. — Réaction de la cocaïne et de la pilocarpine, 100. — Caractérisation des poylphénols, 70. — Caractérisation de la picrotoxine, 70 ; — de la théobromine, 70. — Réaction colorée de la thébaïne, 100. — Différenciation de la codéine et de la thébaïne, 100. — Réaction de la quinoïdine, 101. — Recherche de la résorcine, 71. — Dosage des alcaloïdes du quinquina, 100. — Dosage de la cantharidine, 101. — Dosage de la morphine, 71. — Dosage des pentoses, 101. — Dosage du tanin, 70. — Destruction des matières organiques pour les recherches toxicologiques, 69. — Méthode de dosage colorimétrique et volumétrique des éléments du sol, 196 ; 218 ; 242. — Dosage du calcium dans les eaux, 68. — Limite de précision dans l'analyse des engrais, 309. — Dosage du soufre dans les fontes, fers et aciers, 193. — Réaction sensible du fer, 68. — Dosage du fer, 68. — Essai de l'érythrosine, 419. — Recherche des composés chlorés dans, 419. — Recherche de la saponine dans les boissons mousseuses, 71. — Dosage de l'acide sulfureux dans les vins, 66. — Nouvelle méthode analytique et règlement d'expertise des beurres, 253. — Recherche du formol dans le lait, 68. — Analyse du lait, 372. — Analyse de la crême et du lait battu, 381. — Prise d'échantillon du lait, 395. — Différenciation des acides benzoïques de différentes sources, 70. — Dosage de la glycérine dans les extraits fluides, 69. — Essai de la neutralité de la glycérine, 69. — Dosage de l'acétone de l'urine, 69. — Dosage de l'acide urique dans l'urine, 102. — Dosage de l'urée, 102.

DIVERS (Matières alimentaires. Pharmacie). Extraits du Codex alimentarius néerlandais, 372 ; 393. — Teneur en caféine de l'infusion de café, 40. — Recherches sur le lait aigri, 77. — A quelles conditions doit satisfaire le lait destiné à l'alimentation de l'homme, 301. — Etude complète du lait, 372. — Résultats analytiques du lait, 377. — Falsification du lait, 378. — Données sur la composition du lait, 380. — Sur le lait écrémé, 380. — Sur le lait condensé, 381. — Sur le lait et la crême stérilisés, 393. — Lait pasteurisé, 394. — Poudre et tablettes de lait, 395. — Analyse des pâtes de cacao, 303. — Etat actuel de l'industrie de la présure, 177.

Correction des incompatibilités du perchlorure de fer, 35. — Incompatibilité du chlorure de sodium et du protochlorure de mercure, 35. — Revue annuelle de pharmacie, 33 ; 66. — Composition et emploi de l'acidol, de l'almotéine, de l'aspirophène, de la benzosaline, du blenal, de la borovertine, de la broméïne, du citrocolle, de l'estoral, du formurol, de l'iodofan, de la lysargine, du mergal, du néosiode, de la neuremine, de l'osmorol, du phényforme, du pittylène, du protosal, du proponol, de la quinephytine, du sophol, de la théphorine, de la vésipyrine, 41.— Traitement des entérites infantiles par les cultures pures, 304. — Emploi médical du perborate de soude, 34.

TABLE GÉNÉRALE BIBLIOGRAPHIQUE

Physique et Chimie

ADAM (F. E.) et (Th.). Leçons de chimie générale, 404.

BARDOU (P.). Etude biochimique de quelques bactéries thermophiles, 287.

BAUMHAUER (Dr). Die neuere Entwicklung der Kristallographie, 22.

BLOUET. Nouvelles manipulations de chimie, 269.

BOUASSE (H.). Cours de physique, 324.

BRILLOUIN (M.). Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, 436.

BRODE (Dr J.). Uber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme, 47.

BRUHL (J. W.). Die Entwicklung der Spektrochemie, 128.

CONHEIM (Dr O.). Chemie der Eiweiskœrper, 347.

COUDRAY (E.) et BOUCHERIE (L.). Guide pratique de chimie, 269.

DICTIONNAIRE de Wurtz (2e Supplément). 50e fascicule, 346.

DITTE (A.). Introduction à l'étude des métaux, 176.

ETARD (E.). La biochimie et les chlorophylles, 287.

Digitized by Google

FISCHER (E.). Guide des préparations organiques, 404.
GAILLARD (G.). Recherches sur le temps que la précipitation met à apparaître dans les solutions d'hyposulfites, 47.
GARÇON (J.). Traité-Répertoire général des applications de la chimie, 366.
GUARINI (E.). L'ozone, 269
JOANNIS (A.). Cours élémentaire de chimie, 287.
MEMENTO du Chimiste pour 1906, 367.
MEYER (Dr J.). Einfuhrung in die Thermodynamik, 189.
MEYER (R.). Jahrbuch der Chemie, 23 ; 384.
MOUREU (Ch.). Notions fondamentales de chimie organique, 214.
NERNST (W.). Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess, in der Gasomotoren, 104.
NICLOUX (M.). Contribution à l'étude de la saponification des corps gras, 270.
NIETZKI (Dr R.). Chemie der organischen Farbstoffe, 22.
PETIT. Découverte et preuve de la pesanteur de l'air (1630) ; Essais de Jean Rey, 345.
RAMSAY (W.). Moderne Chemie, 343.
SWARTZ (W.). Cours de chimie organique, 420.
THOMSEN (J.). Systematische Durchfuhrung thermochemischer Untersuchungen, 348.

Analyse chimique

BONJEAN (E.). Analyse des eaux potables, 272.
CHESNEAU (G.). Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale fondées sur des réactions chimiques, 269.
DENNSTEDT (M.) et VOIGTLAENDER (F.). Der Nachweis von Schriftfaelschungen, Blut, Sperm, usw. unter besonderer Berucksichtigung der Photographie, 137.
FRIBOURG (C.). L'analyse chimique en sucrerie et raffinerie de cannes et de betteraves, 300.
GERARD (Dr E.). Analyse des urines considérée comme un des éléments de diagnostic, 48.
IMMENKŒTTER (T.). Uber Heizwertbestimmungen mit besonderer Berucksichtigung gasfœrmiger und flussiger Brennstoffe, 127.
LEWKOWITSCH (Dr J.). Chemische Technologie und Analyse der Œle, Fette und Wachse, 189 ; 346.
LIOTARD (M.). Manuel pratique et simplifié de l'analyse des urines, 420.
LUNGE (G.). Analyse chimique industrielle, 215.
MALLETTE (J.). Chimie-physique appliquée aux Travaux publics, 435.
VANDEVELDE (Dr J. J.). Répertoire des Travaux publics sur la composition, l'analyse et les falsifications des denrées alimentaires, 286.
VOIGTLAENDER (F.). V. Dennstedt.
VOLDERE (G. de). Exercices d'analyse chimique quantitative appliquée à l'industrie, 47.

Mines et Métallurgie

GUTTMANN (O.). Handbuch der Sprengarbeit, 344.
HABETS (A.). Cours d'exploitation des mines, 251.
LODIN (A.). Métallurgie du zinc, 174
RIGAULT (F.). Préparation mécanique des minerais. Résumé pratique, 214.

Agriculture — Industries agricoles

BEMELMANS (Dr E.). Beitrag zur Kenntnis der Veraenderlichkeit der Nederlaendischen Butterkonstanten, 128.
DUCHEMIN (B.). La dénaturation de l'alcool en France et dans les principaux pays d'Europe, 366.
FRITSCH (J.). Fabrication de la glucose, de la dextrine et de l'amidon soluble, 232.
HENRY (H.). Le coton dans l'Afrique occidentale française, 343. — Le caoutchouc dans l'Afrique occidentale française, 345.
LINDET (L.). Le lait, la crême, le beurre, les fromages, 401.
MALVEZIN (F.). Le vieillissement artificiel des vins et des spiritueux, 216.
VARENNE (E.). L'alcool dénaturé, 232.
YERMOLOFF (A.). La Russie agricole devant la crise agraire, 299.

Grande Industrie Chimique Electrotechnique

ANNUAIRE international de l'Acétylène, 368.
BARBILLION (L.). Cours municipal d'Electricité, 87.
COUSTET (E.). L'électricité, ses lois, ses applications, 345.
COUX (H. de la). L'eau dans l'industrie, 190.
DUMESNY (P.) et NOYER (J.). L'industrie chimique du bois, 434.
ESCARD (J.). Les fours électriques et leurs applications industrielles, 215.
FERCHLAND (Dr P.) et REHLAENDER (Dr P.). Die elektrochemischen deutschen Reichs-Patente, 401.
FRITSCH (J.). Fabrication des colles de gélatines, 403.
HOBART (H. M.). Moteurs électriques à courant continu et alternatif, 23.
HOWE (H. M.). Notes pour un laboratoire de métallurgie, 47.
KERSHAW (John B. C.). Die elektrolytische Chloratindustrie, 23.
KLIMONT (J.). V. Ulzer.
LORENZ (R.). Die Electrolyse geschmolzener Salze, 72.
LUCION (R.). Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flussigen Metallkatoden, 384.
NIEWENGLOWSKI (P.). Précis d'électricité, 24.
NOYER (J.). V. Dumesny.
PECHEUX. Les couleurs, les matières colorantes, les mordants, la teinture, 216.
PETIT (G.). Nouveau manuel complet d'électricité, 125. — Céruse et blanc de zinc, 191.
REHLAENDER (Dr P.). V. Ferchland.
TRUCHOT (P.). Les pyrites, 367.
ULZER (F.) et KLIMONT (J.). Allgemeine und physiologische Chemie der Fette, 126.
WITT (O.). Das neue Technisch-chemische institut der Kœniglichen technischen Hochschule zu Berlin, 104.

Médecine

BLAREZ (Dr C.). L'urine au point de vue chimique et médical, 307.
CAYLA (Dr F.). Régimes pathologiques et régime parfait. Les régimes alimentaires dans les divers états pathologiques, 174.

Digitized by Google

GOTTSCHALCK (Dr A.). Les régimes alimentaires, 270.
LEDUC (Dr S.). Les ions et les médications ioniques, 71.
LEMAITRE (Dr F.). Du chlorure d'éthyle comme anesthésique général, 272.
MARTIAL (Dr R.). Hygiène individuelle du Travailleur, 299.
MORICE (Dr G.). Annuaire des eaux minérales, 270.
PREMIER CONGRES de la Société internationale de chirurgie, 404.
WEILL-MANTOU (Dr). Hygiène, 87.

DIVERS

ADOLF VON BAEYER'S gesammelte Werke, 175.
ALI-BAB. Gastronomie pratique, 191.
ANNUAIRE du Bureau des Longitudes, pour 1907, 48.
ANNUAIRE (L') International de Paris : Le Goudron, 436.
AUBRY (R.). Annuaire général et international de la photographie, 384
BAUCHER (F.). Épuration biologique et intense des eaux résiduaires, 288.
BAZARD (A.). Cours de mécanique, 88.
BERTHOUD (E.). Traité de la gravure sur rouleaux, 128.
BISCHOF (Dr C.). Les argiles réfractaires, 231.
BLANC (L.). V. Lignon.
BŒCKMANN (F.). Le celluloïd, 216.
BUNTROCK (Dr A.). Gentele's Lehrbuch der Farbenfabrikation, 347.
CAMBON (V.). Fabrication des colles animales, 308.
DELAMARRE (A.). Guide du motocycliste. Les pannes, causes et remèdes, 231.
DIEDERICH (E.). L'action diastasique dans les fermentations industrielles, 192.
DURVELLE (J. P.). Fabrication des essences et des parfums, 435.
FLEURY (Dr E.). Précis d'hydrologie. 1re Partie, 174.
FRITSCH (J.). Manuel pratique de la fabrication des eaux et boissons gazeuses ; eaux de Seltz, limonades françaises et étrangères, vins et cidres, 213.
GAUTIER (A.). L'année scientifique et industrielle, 192.
GRILLET (L.). La sécurité du travail dans les établissements industriels et commerciaux, 103. — L'hygiène du travail dans les établissements industriels et commerciaux, 103. — La réglementation du travail dans l'industrie, 213.
GUARINI (E.). Les tremblements de terre, leur origine possible ; les tremblements de terre du Pérou, 215.
HAUG (E.). Traité de géologie, 436.
HENSLER (Dr F.). Chemische technologie, 189.
JURIS-CLASSEUR des accidents de travail, 251.
KŒHLER (Dr H.). Die Fabrikation des Russes und der Schwaerze, 348.
KOHN (Dr G.). Die Riechstoffe, 272.
LIGNON (A.) et BLANC (L.). Les parfums, les médicaments et les produits photographiques, 307.
MELDRUM (A.). Avogadro and Dalton, 252.
MERKLEN (F.). Etude sur la constitution des savons du commerce dans ses rapports avec la fabrication, 324.
NANSOUTY (M. de). Actualité scientifique, 190.
NIEWENGLOWSKI (Dr). Les champignons des maisons, 24.
NIEWENGLOWSKI (G. H.). Pratique des projections lumineuses, 288.
PASSERINI (N.). Ricerce ed experienze istituite nei poderi sperimentali nel laboratorio di chimica agraria, e nell' osservatorio meteorologico, 72.
PECHEUX (A.). Le salpêtre et les azotates, les explosifs, les phosphates, les engrais, le phosphore, l'acide phosphorique, les allumettes, 173. — Le caoutchouc, 252.
POULENC (C.). Les nouveautés chimiques pour 1907, 308.
RAUTER (Dr G.). Die Betriebmittel der chemischen Technik, 175.
STOFFLER (E.). La pierre artificielle, 366.
SUVERN (Dr K.). Die kunstliche Seide, 347.
VEREFEL (L.). Le blanchissage et l'apprêt du linge, 127.
WICKERSHEIMER (E.). Considérations économiques sur l'exploitation du pétrole en Roumanie, 173.
WURTZ (H.). Les obturateurs. Achat ; essai, usage, 308.

TABLE GÉNÉRALE DES ILLUSTRATIONS

PORTRAITS. — W. H. Perkin, 25. — Henri Moissan, 89. — Marcellin Berthelot, 129. — Autographe de M. M. Berthelot, 143. — Professeur A. Piutti, 369.
CHIMIE INDUSTRIELLE. — Four Brown, section, 55 ; — élévation et plan, 56 (2 fig.). — Four White Howell, 57. — Four Mac Dougall, 58. — Four Wright Mac Dougall, 59. — Four Herreshoff, 59. — Four Klepetko, 60. — Four O'Brien, 60 ; 61. — Four Kauffmann, 62. — Rabloirs et leur mode d'attache, 63. — Mécanisme d'alimentation des fours, 64. — Installation de grillage de la Erzrostgesellschaft de Cologne, 64. — Four Meyer, 65. — Appareil de sauvetage avec casque et à masque. — Transport du soufflet pour appareil de sauvetage. — Raccord pour tuyau des appareils de sauvetage. — Appareil à tuyau avec dispositif de sécurité, type oxylithe (2 fig.). — Détail du dispositif de sûreté pour précédents. — Appareil respiratoire à air comprimé avec dispositif de sûreté (2 fig.). — Schema des précédents. — Appareils respiratoires divers (9 fig.). — Schema montrant le cycle des opérations dans la régénération de l'air. — Pneumatogène IA en fonctionnement

Digitized by Google

(2 fig.). — Détails du précédent (3 fig.). — Mineur muni du pneumatogène et de la lampe électrique de l' « Oxylithe ». — Remplissage d'un sac vareuse système « Oxylithe ». — Schema du fonctionnement du précédent. — Pneumatogène type II A en fonctionnement. — Détails du précédent. — Petit compresseur d'air. — Petite usine génératrice d'oxygène comprimé (2 fig.). — Petite machine à air liquide. — Accessoires de la précédente. *Tout ceci hors texte, n° 14.* — Cuve à développer Kodak, 358. — Enroulement de la pellicule photographique, 358. — Niveau constant pour laboratoires, 360 (2 fig.).

CHIMIE PURE ET ANALYTIQUE. — Uréomètre nouveau, 21. — Station agronomique de l'Aisne. Ensemble des appareils pour le dosage de l'azote, 105. — Grille en tôle pour l'attaque dans le dosage de l'azote, 106. — Appareil Aubin, 108. — Appareil Gaillot, 108. — Ensemble des appareils pour le dosage de l'acide phosphorique, 109. — Entonnoir Joulie, 109. — Appareil Jaboulay pour le dosage du soufre dans les fers, fontes et aciers, 194. — Section verticale d'un petit filtre à pompe, 200. — Batterie de filtres pour laboratoire, 201. — Détail de construction d'une chambre filtrante, 201. — Pompes à une ou quatre bougies, 201. — Carcasse en fil de fer et bouteille paraffinée prête pour l'emploi, 204. — Colorimètre avec deux paires de tubes montrant leur graduation, 208. — Colorimètre avec tube et graduation, 210. — Appareil pour dosage volumétrique du cuivre, 340. — Equerre cuprométrique de Saporta, 340 — Burettes pour l'analyse des gaz, 362. — Appareil d'Orsat, 362. — Appareil Orsat-Muenke, 363. — Appareil d'Oechelhauser, 333. — Appareil enregistreur Hellwachs, 364. — Appareil enregistreur de Schatz, 365. — Schema de l'appareil enregistreur de J. Pintsch, 365. — Analyseur enregistreur automatique Ados, 397 ; 398 ; 399 (2 fig.). — Diagramme des résultats obtenus par l'enregistreur Ados, 400. — Epurateur éliminateur de poussières de l'humidité entraînées par le gaz à analyser, 400.

TABLEAUX ET GRAPHIQUES. Influence de la concentration de la solution d'hyposulfite de soude en photographie, 45. — Influence du bisulfite de sodium avec ou sans alun de chrome en photographie, 45. — Propriétés des essences, 159. — Réactifs utilisés pour l'analyse des gaz, 236. — Constantes des beurres de diverses origines, 258 ; 261. — Analyse des pâtes de cacao, 304-305. — Composition des révélateurs photographiques, 357 (2 tabl.).

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

DEC 23 1921

G. E. Stechert & Co.
Alfred Hafner

Digitized by Google

Digitized by Google